

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO Y PLOMO EN CARBONES DE LA
FORMACIÓN GUADUAS CUENCA CUNDÍ-BOYACENSE, COLOMBIA.

DANIELA VARGAS CAMARGO
ERICA JULIETH PANQUEVA MÉNDEZ

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD SECCIONAL SOGAMOSO
ESCUELA DE INGENIERÍA GEOLÓGICA
SOGAMOSO
2016

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO Y PLOMO EN CARBONES DE LA
FORMACIÓN GUADUAS CUENCA CUNDÍ-BOYACENSE, COLOMBIA.

DANIELA VARGAS CAMARGO
ERICA JULIETH PANQUEVA MÉNDEZ

Trabajo de grado modalidad proyecto de investigación presentado como requisito
para optar por el título profesional de Ingeniero Geólogo

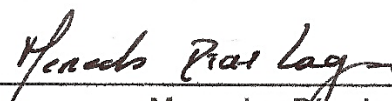
DIRECTORA
Phd. MERCEDES DÍAZ LAGOS
CODIRECTORA
MSc. OLGA PATRICIA GÓMEZ ROJAS

GRUPOS DE INVESTIGACIÓN GEAM E INGENIERÍA GEOLÓGICA

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD SECCIONAL SOGAMOSO
ESCUELA DE INGENIERÍA GEOLÓGICA
SOGAMOSO
2016

NOTA DE ACEPTACIÓN:

Presidente del jurado



Mercedes Díaz Lagos
Directora del proyecto



Jorge Eliécer Marín Martínez
Jurado 1



Laura Alexandra Barrantes Pérez
Jurado 2

Sogamoso, Octubre de 2016

“LA AUTORIDAD CIENTÍFICA DE LA UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y
TECNOLÓGICA DE COLOMBIA FACULTAD SECCIONAL SOGAMOSO, RESIDE
EN ELLA MISMA, POR LO TANTO, NO RESPONDE A LAS OPINIONES
EXPRESADAS EN ESTE PROYECTO DE INVESTIGACIÓN”

SE AUTORIZA LA REPRODUCCIÓN DEL MISMO INDICANDO SU ORIGEN Y
SUS AUTORES

DEDICATORIA

A Dios por todo cuanto soy y todo cuanto tengo, todo se lo debo a él y mi vida está en sus manos, confío en su buena, perfecta y agradable voluntad.

A mis padres por inculcarme los valores que me hacen ser quien soy hoy día, a quienes por su amor y compañía doy gracias y dedico este logro, gracias por la oportunidad de poder formarme como profesional. A mi papá por su ejemplo, su esfuerzo, su apoyo y consejos a lo largo de mi vida y especialmente durante la carrera. A mi mamá por su amor y apoyo incondicional, por ser mi aliento cada día y las ganas de continuar, quién me enseña con su esfuerzo y valentía la importancia de las cosas en la vida.

A mi hermano Winston, Lina y Juan Diego por depositar su confianza en mí, por su apoyo, por sus consejos, por el ánimo, la compañía y por recordarme el significado de familia. A mi hermana Marcela, por el tiempo compartido, por su colaboración, y por soportar mis cambios de humor, gracias “chiquis”. A todos ellos gracias por estar en los momentos buenos y no tan buenos, por seguir de cerca mis pasos animándome a salir adelante, por cuidar siempre de mi bienestar. Gracias y bendiciones, son mejor familia de la que podría tener y sé que ni aún con todas las palabras del mundo podría mostrarles mi aprecio, los amo.

A todas las personas que de una u otra forma me ayudaron a llegar a la meta de esta primera etapa de mi vida que apenas empieza.

*“Sé muy bien lo que tengo planeado para ustedes, dice el Señor, son planes para su bienestar, no para su mal. Son planes de darles un futuro y una esperanza”
Jeremías 29:11*

Daniela Vargas Camargo

DEDICATORIA

Con gran honor dedico este trabajo a:

Mis padres, Isabel Méndez y Rafael Panqueva a quienes les agradeceré eternamente sus sabios consejos, constante apoyo, confianza en mí y tenacidad frente a las pruebas.

Mis hermanos y también amigos Didier y Nicolás por reforzar el valor del amor y la unidad familiar pese a la distancia que nos separó por un tiempo.

Mis consejeros y amigos Diana Moreno y Eduard Hernández.

Gracias familia y amigos por ser el combustible que potencia mis sueños.

Erica Julieth Panqueva Méndez

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo expresan sus agradecimientos en primer lugar a Dios, porque estuvo siempre presente desde el principio hasta la culminación de este proyecto, fue Él quien abrió las puertas y nos brindó esta maravillosa oportunidad, nos fortaleció y lleno de sabiduría en todo momento, nunca nos abandona y sus bendiciones son infinitas, toda honra y gloria sea para Él. También, agradecemos a nuestras familias por todo su apoyo incondicional y motivación para seguir adelante en las diferentes situaciones que se iban presentando durante este proceso de formación como Ingenieras Geólogas.

Además agradecemos a:

La Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia seccional Sogamoso por abrir sus puertas a nuestra formación profesional con los conocimientos y aportes de los docentes y personal administrativo.

Los grupos de investigación “GEAM” de la escuela de Ingeniería de minas y el grupo de Ingeniería geológica, por aceptarnos en el desarrollo de sus labores.

La PhD. Mercedes Díaz Lagos, quien fue la primera persona que depositó su confianza en nosotras al darnos la oportunidad de participar en este proyecto, y en calidad de directora, acompañándonos en el desarrollo con sugerencias y exigencias, ultimando cada detalle para lograr un excelente trabajo.

La MSc. Olga Patricia Gómez Rojas, quien a pesar de estar adelantando sus estudios de doctorado, tuvo el tiempo y dedicación para codirigir y orientar el proyecto, siempre disponible para responder de forma oportuna y de la mejor forma a nuestras dudas en base a su valioso conocimiento en el área de carbones, además de motivarnos a seguir siempre adelante, darnos consejos de vida y brindarnos su amistad.

Carlos Vargas Vargas, encargado del laboratorio de petrografía de la UPTC hasta el año 2015, por brindarnos su experiencia y conocimiento en el campo de la petrografía de carbones, así mismo por su amistad y consejos de vida.

Todas las personas que de cualquier forma aportaron su grano de arena para la realización del proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	17
INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS	20
1.1 GENERAL	20
1.2 ESPECÍFICOS	20
2. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA	21
2.1 ZONA CARBONÍFERA DE CUNDINAMARCA	21
2.2 ZONA CARBONÍFERA DE BOYACÁ	22
3. ANTECEDENTES	24
4. MARCO TEÓRICO	29
4.1 GENERALIDADES DEL CARBÓN	29
4.2 CARACTERIZACIÓN PETROGRÁFICA DEL CARBÓN	31
4.2.1 Reflectancia media de la vitrinita	31
4.2.2 Grupos macerales / Macerales	32
4.2.4 Grupos microlitotipos / Microlitotipos	36
4.3 ELEMENTOS TRAZA EN EL CARBÓN	38
4.3.1 Plomo	39
4.3.2 Arsénico	40
5. GENERALIDADES DE LA INVESTIGACIÓN	42
6. MARCO METODOLÓGICO	45
6.1 EQUIPOS E INSTRUMENTACIÓN	45

6.1.1 Para análisis petrográficos	45
6.1.2 Para análisis de elementos traza	45
6.2 PROCEDIMIENTO	46
 7. ANÁLISIS Y RESULTADOS	 54
7.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA	54
7.1.1 Clasificación del carbón	55
7.2 CARACTERIZACIÓN PETROGRÁFICA	57
7.2.1 Reflectancia de la vitrinita, Ro%	57
7.2.1.1 Rango del carbón	58
7.2.2 Grupos macerales / Macerales	59
7.3 CARACTERIZACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA	71
 8. CORRELACIONES INTERPARAMÉTRICAS	 75
8.1 PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS CON CONTENIDO DE As Y Pb	75
8.2 PARÁMETROS PETROGRÁFICOS CON CONTENIDO DE As Y Pb	77
8.2.1 Reflectancia media de la vitrinita, macerales y materia mineral con contenido de As y Pb	77
8.3 PARÁMETROS DE ANÁLISIS PRÓXIMOS, MACERALES Y Ro	81
 9. DISCUSIÓN	 83
 CONCLUSIONES	 94
RECOMENDACIONES	98
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
ANEXOS	106

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 4.1. Macerales definidos por el ICCP, 1998.	32
Tabla 4.2. Microlitotipos del carbón.	37
Tabla 5.1. Cuadro de operacionalización de variables.	43
Tabla 6.1. Objetivos y normas de los análisis petrográficos.	49
Tabla 6.2. Norma y objetivo de los análisis próximos completos.	50
Tabla 7.1. Análisis próximos completos con valores promedio por municipio.	54
Tabla 7.2. Clasificación de carbones, norma ASTM D388-92.	55
Tabla 7.3. Clasificación de carbones por municipio de acuerdo a la norma ASTM D388-92.	56
Tabla 7.4. Clasificación de carbones propuesta por INGEOMINAS de acuerdo a la reflectancia media de la vitrinita, Ro%.	58
Tabla 7.5. Clasificación de carbones por municipio según la clasificación propuesta por INGEOMINAS.	59
Tabla 7.6. Grupos macerales en carbones de Boyacá y Cundinamarca.	59
Tabla 7.7. Grupos microlitotipos en carbones de Boyacá y Cundinamarca.	70
Tabla 7.8. Concentraciones de arsénico (As) y plomo (Pb) en carbones para algunos municipios del estudio.	71
Tabla 7.9. Porcentajes de arsénico (As) y plomo (Pb) en los carbones de Cundinamarca y Boyacá.	73
Tabla 8.1. Coeficientes de correlación de Pearson de parámetros fisicoquímicos con contenido de arsénico (As) y plomo (Pb).	75

Tabla 8.2. Coeficientes de correlación de Pearson de carbono fijo (slmm), materia volátil (slmm) y poder calorífico (hlmm) con contenido de arsénico (As) y plomo (Pb).	77
Tabla 8.3. Coeficientes de correlación de Pearson de reflectancia media de la vitrinita, macerales y materia mineral con contenido de arsénico (As) y plomo (Pb).	77
Tabla 8.4. Coeficientes de correlación de Pearson de materia mineral con contenido de arsénico (As) y plomo (Pb).	79
Tabla 8.5. Coeficientes de correlación de Pearson de macerales del grupo de la inertinita y el plomo (Pb).	79
Tabla 8.6. Coeficientes de correlación de Pearson de As, Pb y microlitotipos.	80
Tabla 8.7. Coeficientes de correlación de Pearson de Pb y bimacerales.	81
Tabla 8.8. Coeficientes de correlación de Pearson de Pb y bimacerales.	81
Tabla 8.9. Coeficientes de correlación de Pearson de reflectancia media de la vitrinita, análisis próximos y grupos macerales.	82
Tabla 9.1. Valores de elementos traza en la corteza terrestre y en diferentes carbones del mundo.	84
Tabla 9.2. Normas de calidad del aire para arsénico (As) y plomo (Pb) en varios países del mundo.	90
Tabla 9.3. Controles para metales tóxicos.	92

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Mapa de localización geográfica de la zona de estudio.	23
Figura 4.1. Algunos aspectos del carbón según autores.	30
Figura 4.2. Microfotografía del grupo maceral vitrinita/huminita en microscopio bajo luz blanca reflejada.	34
Figura 4.3. Microfotografía del grupo maceral inertinita en microscopio bajo luz blanca reflejada.	35
Figura 4.4. Microfotografía del grupo maceral liptinita.	36
Figura 4.5. Composición maceral de los microlitotipos.	37
Figura 5.1. Mapa de las zonas muestreadas.	43
Figura 6.1. Equipo ICP-MS <i>Agilent</i> serie 7700, código G3281.	46
Figura 6.2. Principales pasos para el desarrollo de la investigación.	46
Figura 6.3. Análisis realizados a las muestras de carbón.	48
Figura 7.1. Reflectancia media de la vitrinita promedio por municipios.	57
Figura 7.2. Diagrama ternario de la tendencia de los grupos macerales y materia mineral por municipio.	60
Figura 7.3 Microfotografías de los macerales del grupo vitrinita identificados en las muestras de estudio (probeta pulida, aceite de inmersión, luz blanca reflejada, 50 X).	62
Figura 7.4. Microfotografías de los macerales del grupo inertinita identificados en las muestras de estudio (probeta pulida, aceite de inmersión, luz blanca reflejada, 50 X).	64
Figura 7.5. Microfotografías de los macerales del grupo liptinita identificados en las muestras de estudio (probeta pulida, aceite de inmersión, 50 X).	66

Figura 7.6. Microfotografías de la materia mineral identificada en las muestras de estudio (probeta pulida, aceite de inmersión, luz blanca reflejada, 50 X).	68
Figura 7.7. Diagrama ternario de la tendencia de los grupos microlitotipos por municipios.	70
Figura 7.8. Distribución regional de arsénico en los departamentos de Boyacá y Cundinamarca.	72
Figura 7.9. Distribución regional de plomo en los departamentos de Boyacá y Cundinamarca.	73
Figura 9.1. Concentraciones promedio de arsénico y plomo en la corteza terrestre y diferentes carbones del mundo.	86
Figura 9.2. Categorización de elementos traza en función del comportamiento de volatilidad.	88
Figura 9.3. Clasificación de los principales elementos y oligoelementos debido a su comportamiento durante la gasificación subterránea y la combustión de carbones.	89
Figura 9.4. Dispersión de los elementos traza en las diferentes corrientes de emisión.	91

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Código de rotulación para las diferentes muestras.	104

GLOSARIO

ARSÉNICO: elemento natural de la corteza terrestre ampliamente distribuido en todo el medio ambiente, presente en aire, agua y tierra. En su forma inorgánica es muy tóxico y rara vez se encuentra como metal puro, pero es un elemento frecuente en los minerales que contienen azufre, siendo la arsenopirita la más común.

CORRELACIÓN: técnica estadística que indica si dos variables están relacionadas o no, se utiliza para entender si la relación es positiva o negativa y la fuerza de la relación. Es medida por lo que se denomina coeficiente de correlación (r).

ICP-MS: abreviación de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente, técnica de análisis inorgánico elemental e isotópico capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica.

MACERAL: componentes de materia orgánica que se reconocen microscópicamente bajo propiedades de reflectancia, color y se definen por la forma.

MICROLITOTIPO: asociación natural de macerales que se observan al microscopio en una banda de carbón de 50 micrones de anchura máxima.

PETROGRAFÍA DEL CARBÓN: disciplina que sirve para la caracterización sistemática de los componentes del carbón vistos al microscopio óptico, y efectuar su descripción y clasificación. Considera al carbón como una roca sedimentaria orgánica.

PLOMO: elemento que ocurre de forma natural en el ambiente y es considerado una sustancia tóxica. Las mayores concentraciones que son encontradas en el ambiente son el resultado de actividades humanas. Se encuentra en la cerusita, la anglesita y la galena, pero es escaso en la corteza terrestre.

RANGO: grado de evolución que la materia orgánica ha alcanzado a lo largo del proceso de carbonificación.

REFLECTANCIA DE LA VITRINITA: se considera generalmente el principal parámetro para evaluar el rango del carbón. Este análisis determina el grado de heterogeneidad (mezclas) y rango (grado de madurez termal de la materia orgánica) del carbón a partir de la medida de la cantidad de luz que refleja la superficie pulida de la vitrinita.

ABREVIACIONES

As.	arsénico
cap.	capítulo
m.	metro
mg/kg.	miligramos contenidos en un kilogramo
km.	kilometro
Pb.	plomo
ppm.	partes por millón
µg/g.	microgramos contenidos en un gramo
µg/m ³ .	microgramos contenidos en un metro cúbico
Mt.	Millones de toneladas

RESUMEN

Se determinó la concentración de los elementos traza arsénico y plomo considerados contaminantes y potencialmente peligrosos en ocho (8) municipios de la cuenca carbonífera Cundi-Boyacense localizada sobre el centro oriente de Colombia y que corresponden a la Formación Guaduas. Se encontraron en los carbones bajas concentraciones de arsénico y concentraciones mayores de plomo. El tratamiento estadístico muestra que existe una correlación positiva entre el arsénico y el azufre así como entre el plomo y la materia mineral presente en los carbones. Las concentraciones promedio de los elementos traza de los carbones analizados varían con respecto a valores promedio mundiales de diferentes carbones del mundo y de la corteza terrestre, el arsénico por ejemplo supera las concentraciones de la corteza terrestre, mientras que el plomo está por debajo de estas. Se estableció que posiblemente estos elementos son contaminantes en procesos térmicos y de coquización, ya que las temperaturas alcanzadas superan las temperaturas de volatilización de estos elementos. Por la heterogeneidad del carbón no se pueden generalizar resultados, aplican solo para la zona estudiada pero son base para posteriores investigaciones relacionadas con la contaminación de elementos traza en carbones ayudando a precisar el uso ambientalmente sostenible del carbón apostando a la implementación de una tecnología limpia, y de esta manera, cumplir con la demanda actual y futura de este recurso no renovable, que se posiciona como una fuente de energía con grandes reservas en el mundo.

Palabras clave: carbón, arsénico, plomo, ppm, macerales, microlitotipos, análisis próximos, ICP-MS.

INTRODUCCIÓN

En un mundo globalizado como el de hoy, el incremento en el consumo de energía se hace evidente, tanto por el avance tecnológico y científico, como por el rápido crecimiento de la población mundial. Pensar en cómo abastecer al mundo con la energía que este requiere sin contribuir a su deterioro, es un reto que compete a todos, donde la investigación y la ciencia, juegan un papel importante al brindar soluciones con argumentos basados en estudios rigurosos. Países desarrollados como China, no solo aumentan cada vez más su producción en la industria también a la par desarrollan investigaciones en los recursos que poseen. China se considera como el país de mayor producción y está dentro de los países con las mayores reservas, ellos aprovechan este recurso al máximo obteniendo como productos, diferentes gases y subproductos como el coque. La enseñanza entonces es, que, si se quiere utilizar el carbón de una manera más eficiente y amigable con el medio ambiente, es necesario desarrollar estudios desde varias perspectivas.

La contaminación que surge por el uso del carbón afecta a suelos, agua, medio ambiente y salud humana, encontrar la raíz del problema es el punto de partida para plantear estrategias de solución. Estudiar las condiciones en las cuales se formó el carbón conlleva a establecer la heterogeneidad del mismo y lo particular que puede llegar a ser, así que si bien este estudio puede ser base para otros proyectos, aplica solamente para los carbones aquí analizados. La contaminación por metales pesados y metaloides en recursos hídricos, suelos y aire plantea una de las más severas problemáticas que comprometen la seguridad alimentaria y salud pública a nivel global y local, entre estos el arsénico y el plomo, pero ¿Qué tanto se ha escuchado hablar de estos elementos en el carbón?, en realidad no hay una extensa documentación sobre el tema. En Colombia los estudios son aún incipientes y de aquí la importancia de conocer y estudiar sobre estos elementos en carbones de Boyacá y Cundinamarca ya que estos son la principal fuente de carbones térmicos y coquizables para el interior colombiano; además, si se piensa continuar en la industria, aún con la crisis actual, es ineludible realizar investigaciones que permitan conocer más sobre el origen de los carbones y saber que tratamiento darles.

Se ha comprobado que la presencia de elementos traza como el arsénico y el plomo, aun en cantidades de partes por millón (ppm) pueden emitir varias toneladas de estos contaminantes al medio ambiente (Vejahati et al., 2010). La extracción y transporte del carbón, genera diversidad de partículas, cuya toxicidad depende del tamaño; tienen la capacidad de suspenderse en el aire y en

ocasiones dispersarse en el ambiente. En ese proceso pueden ser inhaladas por los humanos generando problemas respiratorios que usualmente varían con el tiempo de exposición (Oliviero Verbel, 2010). Varias investigaciones han sugerido una probable asociación entre la producción de carbón y la mortalidad por enfermedades cardiopulmonares, cáncer y enfermedades renales (Hendryx et al., 2012). Las sustancias contaminantes del carbón, se liberan al medio ambiente en el proceso de combustión y traen efectos nocivos como la lluvia ácida, el efecto invernadero y la formación de smog, tres de las grandes problemáticas ambientales en la actualidad (Lewandowski, 2015).

Información como esta, motivó el desarrollo del presente trabajo, en el que se determinaron las concentraciones de arsénico y plomo de los carbones de la formación Guaduas y como están respecto a concentraciones de otras cuencas del mundo y la corteza terrestre, además de su relación con los resultados de los análisis próximos y petrográficos. El tipo de investigación es analítica, descriptiva y el diseño es investigación de campo, ya que se recolectan los datos directamente de la realidad, sin manipular variables, en este caso 26 muestras de carbón de diferentes municipios de Boyacá y Cundinamarca. Durante la revisión bibliográfica, se precisaron las técnicas a utilizar más adecuadas para obtener los resultados esperados, dentro de ellas están la técnica ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente) para el análisis de elementos traza, análisis microscópicos mediante luz reflejada ASTM D2797 y análisis descriptivo estadístico.

En el desarrollo del trabajo se especifican diferentes temas con posibilidades de indagación como: técnicas alternativas de caracterización, enfoque detallado relacionado con la contaminación de metales pesados en diferentes matrices (agua, suelos, aire), estudios comparativos de los análisis petrográficos a nivel regional, nacional o mundial, planteamiento de mejoras en las medidas ambientales relacionadas al carbón, profundización en la potenciación del uso del carbón direccionado a subproductos de acuerdo a los componentes.

Este trabajo de grado, espera contribuir al desarrollo investigativo no solo de la universidad, sino de la región y en general inquietar a futuros investigadores que quieran ahondar en las derivaciones que pueda presentar el proyecto.

1. OBJETIVOS

1.1 GENERAL

Determinar el porcentaje de arsénico y plomo, de algunos carbones de la Formación Guaduas cuenca Cundi-Boyacense, Colombia.

1.2 ESPECÍFICOS

- Determinar las concentraciones de los elementos traza arsénico y plomo en carbones de la Formación Guaduas cuenca Cundi-Boyacense, Colombia.
- Determinar el contenido maceral y de microlitotipos de los carbones de la Formación Guaduas cuenca Cundi-Boyacense, Colombia.
- Determinar el grado de madurez termal de algunos de los carbones de la Formación Guaduas cuenca Cundi-Boyacense, Colombia.
- Definir correlaciones entre las concentraciones de los elementos traza arsénico y plomo y los análisis próximos y petrográficos.
- Comparar y determinar diferencias de los valores de los elementos traza respecto a los valores promedio mundial y de la corteza terrestre.

2. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA

Para la realización de este proyecto se adelantó el proceso de reconocimiento y muestreo en las zonas carboníferas de los departamentos de Boyacá y Cundinamarca señaladas en la **Figura 2.1**.

2.1 ZONA CARBONÍFERA DE CUNDINAMARCA

Está localizada en el centro del país sobre la Cordillera Oriental y pertenece a la Formación Guaduas, la cual contiene carbones bituminosos que varían de medios a altos volátiles, con características coquizables. Esta zona es la tercera en importancia, con un total de 1.482,07 millones de toneladas de reservas y un potencial carbonífero de 1.684 millones de toneladas. Esta zona tiene una gran variedad de carbones donde se destacan las más importantes reservas de carbones metalúrgicos del país usados para la producción de coque, carbones semiantracíticos y carbones térmicos con bajos contenidos en azufre y cenizas, y alto poder calorífico, ideales para un consumo ambientalmente limpio (ECOCARBON, 1998). Se estima que del total del potencial carbonífero del país, aproximadamente 32,3 % son carbones metalúrgicos, 66,8 % térmicos y 0,9 % semiantracíticos (Candil et al., 2012).

La formación carbonífera en la región va desde el municipio de Zipaquirá hasta los límites con el departamento de Boyacá. El carbón es del tipo bituminoso y cuenta con las siguientes zonas mineras: Chequa–Lenguazaque, San Francisco–Subachoque–La Pradera con 11,35 Mt, Tabio–Río Frío–Carmen de Carupa con 19,43 Mt, Zipaquirá–Neusa con 1,64 Mt, Guatavita–Sesquilé–Chocontá con 21,90 Mt, Suesca–Albarracín con 32,92 Mt y Chequa–Lenguazaque con 140,42 Mt, en total se calculan unas reservas medidas de 236,23 Mt. La clase de explotación está asociada a la minería poco tecnificada y de subsistencia (UPME, 2005).

Dentro de las áreas carboníferas identificadas en Cundinamarca, hay dos que no son productoras: Salto-Granada-Usme y Chaguaní-Córdoba-Guayabales, las otras áreas son las siguientes (Barrera Daza, 2015):

- | | |
|--|--------------------------------|
| 1. Guaduas–Caparrapí | 8. Zipaquirá–Neusa |
| 2. Jerusalén–Guataquí | 9. Páramo de la Bolsa–Machetá. |
| 3. San Francisco–Subachoque–La Pradera | |
| 4. Guatavita–Sesquilé–Chocontá | |
| 5. Tabio–Río Frío–Carmen de Carupa | |
| 6. Chequa–Lenguazaque | |
| 7. Suesca–Albarracín | |

2.2 ZONA CARBONÍFERA DE BOYACÁ

Está localizada en el centro oriente del país sobre la Cordillera Oriental y al igual que la zona carbonífera de Cundinamarca, pertenece a la Formación Guaduas; esta zona tiene una gran variedad de carbones y cuenta con un potencial carbonífero de 3.087 millones de toneladas. Posee importantes reservas de carbones metalúrgicos para la producción de coque y térmicos, bajos en azufre y cenizas, y altos en poder calorífico lo que los constituye en carbones especiales para un consumo ambientalmente limpio. Estos pertenecen a sucesiones litoestratigráficas y nomenclaturas diferentes (Candil et al., 2012).

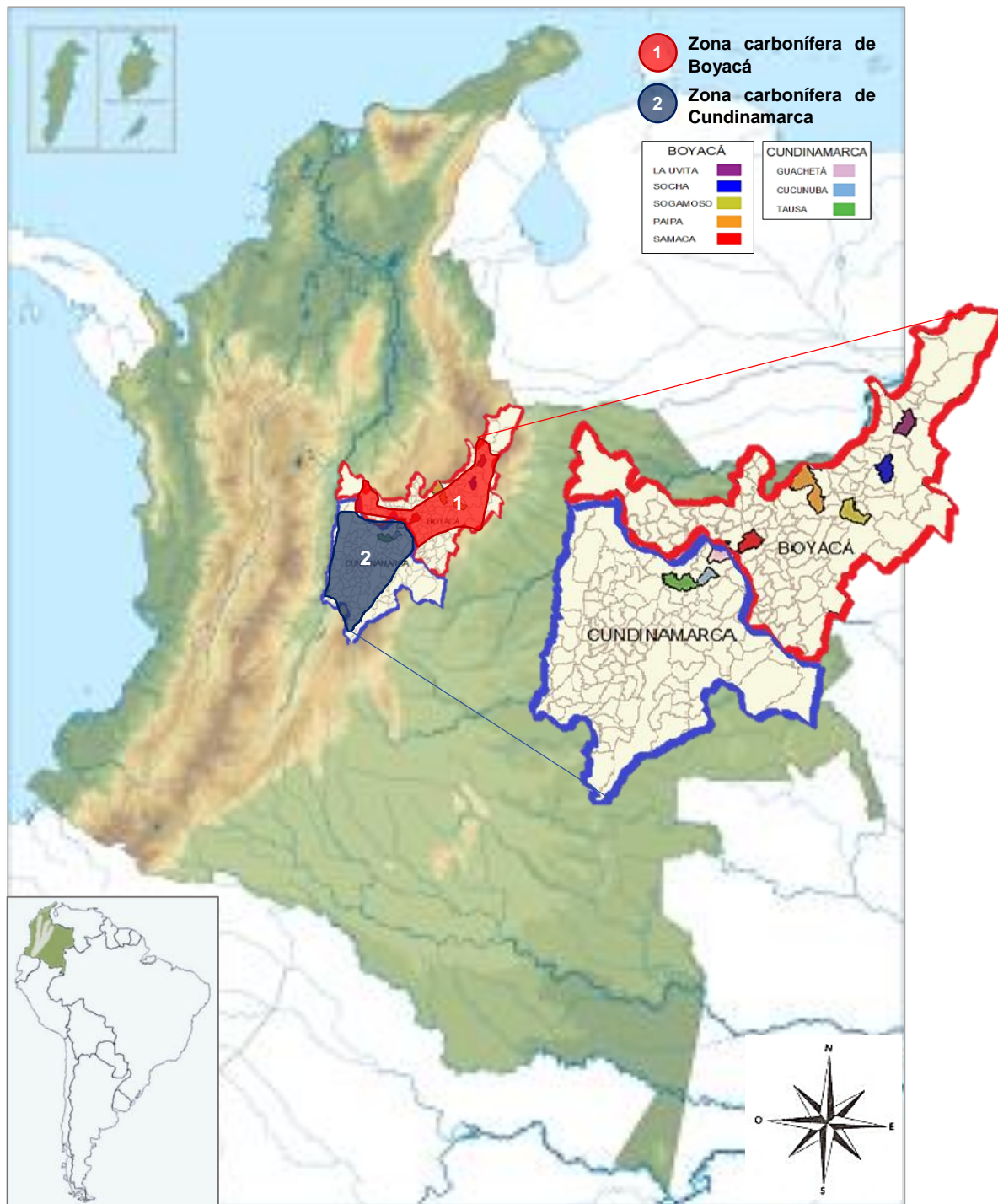
El área carbonífera en Boyacá va desde el municipio de Jericó, al norte, hasta los límites con el departamento de Cundinamarca; la principal área minera se encuentra entre los municipios de Sogamoso y Jericó la cual cuenta con carbones tipo bituminosos y reservas medidas de 102,84 Mt, otras áreas de importancia son: Tunja - Paipa - Duitama con 24,03 Mt, Suesca - Albarracín con 7,81 Mt y Chequa - Lenguaque con 35,69 Mt, compartida con Cundinamarca. La minería de esta región es poco tecnificada y de subsistencia (UPME, 2005).

La zona carbonífera de Boyacá comprende tres subcuencas¹:

1. Subcuenca Tunja-Duitama: corresponde al sinclinal de Tunja y se extiende en una longitud de unos 35 km con un ancho promedio de 8 km. Los carbones se encuentran en el miembro medio de la Formación Guaduas, 8 mantos con espesores entre 0,70 y 2,0 m. La mayoría de estos carbones están clasificados entre subbituminosos A y bituminosos altos volátiles C.
2. Subcuenca Sogamoso - Jericó: cantidad y espesor de mantos variable, de 1 a 9 mantos y de 1,0 a 3,2 m de espesor, acumulados varían entre 8,30 y 10 m. Las reservas se calculan en 102,8 millones de toneladas, las cuales se tratan principalmente de carbones bituminosos altos en volátiles B y C.
3. Subcuenca Chinavita-Umbita-Tinabá: ubicada en el centro-sur del departamento de Boyacá y Machetá, Cundinamarca. Los carbones se encuentran en los flancos del Sinclinal de Umbita.

¹ http://www.upme.gov.co/guia_ambiental/carbon/areas/zonas/indice.htm

Figura 2.1. Mapa de localización geográfica de la zona establecida para el muestreo.



Fuente: zonas carboníferas (SGC, 2012), mapa base², modificado por autores.

² [https://es.wikipedia.org/wiki/Depresi%C3%B3n_momposina#/media/File:Mapa_de_Colombia_\(orograf%C3%ADa\).svg](https://es.wikipedia.org/wiki/Depresi%C3%B3n_momposina#/media/File:Mapa_de_Colombia_(orograf%C3%ADa).svg)

3. ANTECEDENTES

Una preocupación general en el consumo de combustibles fósiles, en especial el carbón, es el impacto ambiental generado por algunos elementos traza, que a pesar de encontrarse en muy bajas concentraciones resultan muy nocivos en particular para la salud humana (Vejahati, Xu, y Gupta, 2010). Por esta característica, hoy día se reportan un gran número de investigaciones que tratan este tema (Silbergeld, Waalkes, y Rice, 2000; Hower y Robertson, 2003; Yudovich y Ketris, 2005; Absalon y Slesak, 2010; Kang et al., 2011; Fang et al., 2013; Kesici, 2016; Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades [ASTDR], 2016).

Un área prioritaria para la investigación, está en el desarrollo de tecnología limpia del carbón, así como realizar mejoras continuas para aumentar la eficiencia y la disminución de emisiones contaminantes (Sia y Abdullah, 2011; Tian et al., 2012). Por su misma naturaleza y origen, el carbón es un material heterogéneo, esto significa que su composición puede cambiar tanto vertical como lateralmente, aún en distancias cortas, en respuesta a las condiciones existentes durante la formación de los pantanos de turba originales (Stach, 1982). Las investigaciones relacionadas con la determinación de elementos traza contaminantes en el carbón, son diversas, algunas hacen especial énfasis en su distribución, modo de ocurrencia, volatilidad e impacto ambiental (Kang et al., 2011; Fang et al., 2013).

Uno de los primeros estudios relacionados con el modo de ocurrencia de elementos traza en el carbón, data de 1995 realizado por Finkelman y colaboradores en el cual se afirma que la galena puede ser la forma más común del plomo en el carbón, aunque el plomo puede tener varias asociaciones significativamente diferentes (Finkelman et al., 1979; Dai et al., 2006) como el seleniuro de plomo o claustalita encontrado por primer vez en carbones de los Apalaches.

Hower y colaboradores (Hower et al., 1997) desarrollaron uno de los primeros trabajos relacionados con el arsénico y el plomo en carbones correspondientes a la Formación "Breathitt" del Pensilvaniano Medio en Kentucky, donde se investigó la concentración y distribución de estos elementos, incluidos en la Ley de Aire Limpio en la década de 1990 como sustancias potencialmente tóxicas del aire, según la Agencia de Protección del Medioambiente [EPA] (como se citó en ASTDR, 2009). Estos contaminantes aéreos peligrosos, pueden provocar mortalidad creciente o enfermedades serias en seres humanos que hayan estado expuestos a niveles significativos. Adicionalmente, determinaron para la cuenca, variaciones significativas de estos compuestos en las capas de carbón y establecieron que la presencia de éstos está asociada a pirita (Cambel y Jarkovsky, 1967; Hackley, Warwick, y González, 2005; Dai, Han, y Chou, 2006; J. Chen et al., 2011; Sia y Abdullah, 2011) y a otros minerales de sulfuro (Fang et

al., 2013) cuando el contenido de arsénico es alto; pero a medida que baja el contenido, predomina el arsénico orgánico (Yudovich y Ketris, 2005). El mayor problema potencial del arsénico y plomo enriquecido de pirita, es la eliminación de residuos (Yudovich y Ketris, 2005; Sia y Abdullah, 2011).

Estudios relacionados a la variabilidad de la distribución de arsénico y plomo en el carbón (J. Chen et al., 2011; Kang et al., 2011; Fang et al., 2013), definen que esta variación se relaciona con condiciones geológicas, descomposición de plantas, ambientes sedimentarios y actividad hidrotermal epigenética. Dai et al., (2006), por ejemplo, afirman que probablemente es la actividad hidrotermal, la responsable del alto contenido de plomo (35,70 g/g) en la cuenca carbonífera Junger, Ordos, China.

Los modos de ocurrencia de elementos traza varían en las diferentes capas de carbón como consecuencia de los diferentes ambientes de formación del carbón y se asocia principalmente con la materia mineral como lo menciona Kang y colaboradores (Kang et al., 2011) en su estudio de arsénico en carbones chinos, donde calculó además, la media aritmética de la concentración de cada provincia y la media ponderada de la concentración de arsénico de todo el país, reportando el valor de 3,18 mg/kg.

Yudovich y Ketris determinaron el valor promedio mundial del contenido de arsénico en el carbón (Clarke de arsénico en carbón) y en las cenizas del carbón (Yudovich y Ketris, 2005). En carbones bituminosos este valor es de $9,0 \pm 0,8$ ppm y en lignitos $7,4 \pm 1,4$ ppm; para sus cenizas, estos contenidos son más altos: $50,0 \pm 5,0$ ppm y $49,0 \pm 8,0$ ppm, respectivamente. Los carbones bituminosos del lado este de Alemania, República Checa y Sureste de China que se enriquecen en medida, mientras que los carbones en Sudáfrica o Australia son muy empobrecidos en comparación con el Clarke de arsénico en carbón. Además, encontraron que la emisión a la atmósfera de arsénico (fase sólida y gaseosa) se supone como bastante menor de 10 a 30% del arsénico inicial en el carbón. Concluyeron que el arsénico es un elemento muy “coalphile”, es decir, tiene una fuerte afinidad con la materia orgánica y/o inorgánica del carbón pero obligatoriamente autigénica y que la concentración permisible de arsénico para utilidad industrial puede estar en el rango de 100 ppm (norma China) a 300 ppm (norma Rusa).

González y colaboradores (González et al., 2011) encontraron que las concentraciones para el arsénico en carbones de noroeste de Venezuela, se encuentran dentro de un rango de 0,3 - 8,0 µg/g y su contenido promedio determinado es de 2,7 µg/g. Según ellos, el empleo de este carbón como fuente de energía generaría un bajo impacto ambiental de acuerdo a las emisiones de arsénico, ya que sus niveles están dentro de los reportados para este elemento en carbones venezolanos y en carbones de otros países (Xu et al., 2003) y es inferior

al valor promedio de Clarke (8,3 µg/g) encontrado por Ketris y Yudovich (Ketris y Yudovich, 2009).

Dai y colaboradores encontraron que los carbones de Luquan, provincia Yunnan en China, en comparación con los carbones chinos comunes y la corteza continental superior, se enriquecen en plomo con medias de 162,0 µg/g (Dai, Han, et al., 2006). Estos carbones tienen un contenido de plomo considerablemente alto, con una variación 95,0 – 239,0 µg/g, contenido que aumenta con el rango del carbón (González, Garbán, Martínez, y Álvarez, 2011): lignito (17,77 µg/g), bituminoso (21,47 µg/g), antracita (23,80 µg/g), el cual concuerda con la conclusión de Xu, Han, Jin, Ren y Zheng en 1990 (como se citó en Dai, Han y Chou, 2006) que el plomo en carbones se correlaciona positivamente con la reflectancia de la vitrinita (Ro%).

En el año 2007, la [ASTDR] recogió algunos estándares de niveles de plomo en Estados Unidos, donde las emisiones de aire en el lugar de trabajo, están reguladas por:

- La Administración para la Salud y la Seguridad Ocupacional [OSHA] con un nivel de 50-30 µg/m³.
- El Instituto Nacional para la Salud y la Seguridad Ocupacional [NIOSH] con un nivel de 100 µg/m³.
- La Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales [ACGIH] con un nivel de 150-50 µg/m³.
- La EPA con un nivel de 0,15 µg/m³.

Esta misma agencia [ASTDR] publicó en el 2009 que la dosis letal mínima de arsénico se sitúa en el rango de 1,0 a 3,0 mg/kg y que no existe un estándar de aire ambiental (p. ej., no existe un límite general de contaminación aérea) para el arsénico según la EPA. Sin embargo, organizaciones como la OSHA, NIOSH y ACGIH, establecen regulaciones para el arsénico inorgánico en el aire del lugar de trabajo de 10, 2 y 10,0 µg/m³ respectivamente.

Ketris y Yudovich, estimaron promedios mundiales para varios elementos traza en el carbón y en las cenizas del carbón, dentro de estos elementos está el plomo (Ketris y Yudovich, 2009). Para carbones en general, el valor es de 7,8 ppm, en carbones duros 9,0 ± 0,7 ppm y en carbones pardos 6,6 ± 0,4. En las cenizas de carbón hay mayor contenido de plomo, 47,0 ppm para las cenizas de carbones en general, en cenizas de carbones duros 55,0 ± 6,0 y 38,0 ± 2,0 ppm en las de carbones pardos.

Fang y colaboradores (Fang et al., 2013) estimaron que la media ponderada del contenido de plomo en carbones chinos es 13,0 µg/g, más alta que la de los carbones Americanos (11,0 µg/g) y la media de carbones en el mundo (7,8 µg/g).

Los autores referencian otros estudios como el de Lodbx y Renpbc (Lodbx y Renpbc, 2005), mostrando que los valores de plomo en carbones bituminosos y antracíticos de todo el mundo es de $9,0 \pm 0,9 \mu\text{g/g}$; y de Bouska y PeseK (Bouška y Pešek, 1999) donde se indica una media aritmética de $11,10 \mu\text{g/g}$ de plomo en el lignito a nivel mundial (4621 muestras).

Singh y colaboradores (Singh et al., 2015) encontraron que los carbones de la cuenca Tarakan de Kalimantan Oriental, Indonesia, tienen altas concentraciones de plomo en comparación con los valores de Clarke de la corteza continental superior y carbones bituminosos.

Recientemente en el 2016, la EPA actualiza las formas de regular el plomo en el aire bajo la Ley de Aire Limpio: como uno de los seis contaminantes comunes para los cuales la EPA ha emitido normas nacionales de calidad del aire ambiente NAAQS, por sus siglas en inglés, y como contaminante tóxico del aire (también llamado contaminante peligroso del aire) para el que se regulan las emisiones de las instalaciones industriales. La [ASTDR] (2016), transmite que la EPA requiere que la concentración de plomo en el aire que respira la población general no exceda $1,5 \mu\text{g/m}^3$ como promedio durante un período de 3 meses, y que las normas de la OSHA limitan la concentración de plomo en el aire del lugar de trabajo a $50,0 \mu\text{g/m}^3$ durante una jornada de 8 horas.

En Colombia los datos sobre elementos traza en el carbón son muy escasos, la cuenca carbonífera Cundi-Boyacense ha sido ampliamente estudiada con otros enfoques, debido a que sus carbones son explotados para uso térmico y procesos de coquización; sus características han permitido una extensa participación en la minería del carbón del país; sin embargo, poco se sabe sobre el modo de aparición o distribución de elementos traza, como son el plomo y arsénico que generan tanta preocupación ambiental.

El estudio más representativo hasta el momento relacionado con el tema, es el de Morales y Carmona (Morales y Carmona, 2007). Se encuentra que los resultados de las concentraciones en partes por millón (ppm) de los elementos traza de interés para este trabajo, arsénico y plomo, en los carbones de la zona carbonífera Cesar están dentro de un rango de $0,32 - 11,67$ y $0,56 - 1,97$ ppm respectivamente, y en los carbones de la zona carbonífera La Guajira se encuentran concentraciones comprendidas entre $0,26 - 23,91$ y $0,30 - 2,43$ ppm respectivamente. En general, para la cuenca Cesar-Ranchería se tiene que en varios de los carbones el elemento de mayor concentración es el selenio, pero en algunos carbones, es más alta la concentración de arsénico, incluso con valores por encima del máximo valor de selenio encontrado. En la zona carbonífera Cesar, aparecen resultados de un carbón (J10II) con mayor contenido de elementos traza, con una concentración muy alta de arsénico y con el mayor contenido de mercurio. Las comparaciones entre las concentraciones promedio de los elementos traza de los carbones analizados con los valores promedio mundiales,

de EE UU, la China y la corteza terrestre, muestran que en los carbones de la Cuenca Cesar Ranchería, el plomo se encuentra en concentraciones menores que en los carbones de EEUU y la China. El arsénico está por debajo del promedio mundial y de Estados Unidos pero, presenta promedios mayores con respecto a la China y la corteza terrestre. Los autores dentro de su investigación mencionan otros estudios colombianos relacionados con elementos traza en el carbón (Aya, 2000; Peña, 2000) y aunque no son trascendentales en el curso de esta investigación, vale la pena mencionar el trabajo desarrollado por la Universidad Industrial de Santander (H. Ortiz y Blanco, 2005; B. H. Ortiz et al., 2006).

4. MARCO TEÓRICO

Los mantos de carbón explotables derivan de depósitos de turba expansivas del pasado; las condiciones para la acumulación de la turba, han sido favorables en muchos y diferentes lugares durante los últimos 350 millones de años de historia de la Tierra. Para la acumulación de la turba, se requiere de un ambiente húmedo en el que las plantas y sus partes han muerto y pueden ser preservadas de la degradación (Cooper y Ellingson, 1984).

Microscópicamente, la comisión internacional de petrología del carbón, ICCP por sus siglas en inglés (ICCP, 1971), define que el carbón se constituye de varios componentes llamados macerales que ocurren juntos en diferentes asociaciones conocidas como microlitotipos. Los macerales son los restos carbonizados de diversos tejidos vegetales o sustancias derivadas de las plantas existentes en el momento de la formación de la turba, también está presente la materia mineral en diferentes proporciones. Debido a la alteración variable y a menudo fuerte durante los procesos de turbificación y carbonización, no siempre es posible reconocer el material o tipo de planta de la cual muchos macerales se derivaron originalmente. A nivel macroscópico los componentes del carbón reciben el nombre de litotipos (vitreno, clareno, durenó y fuseno).

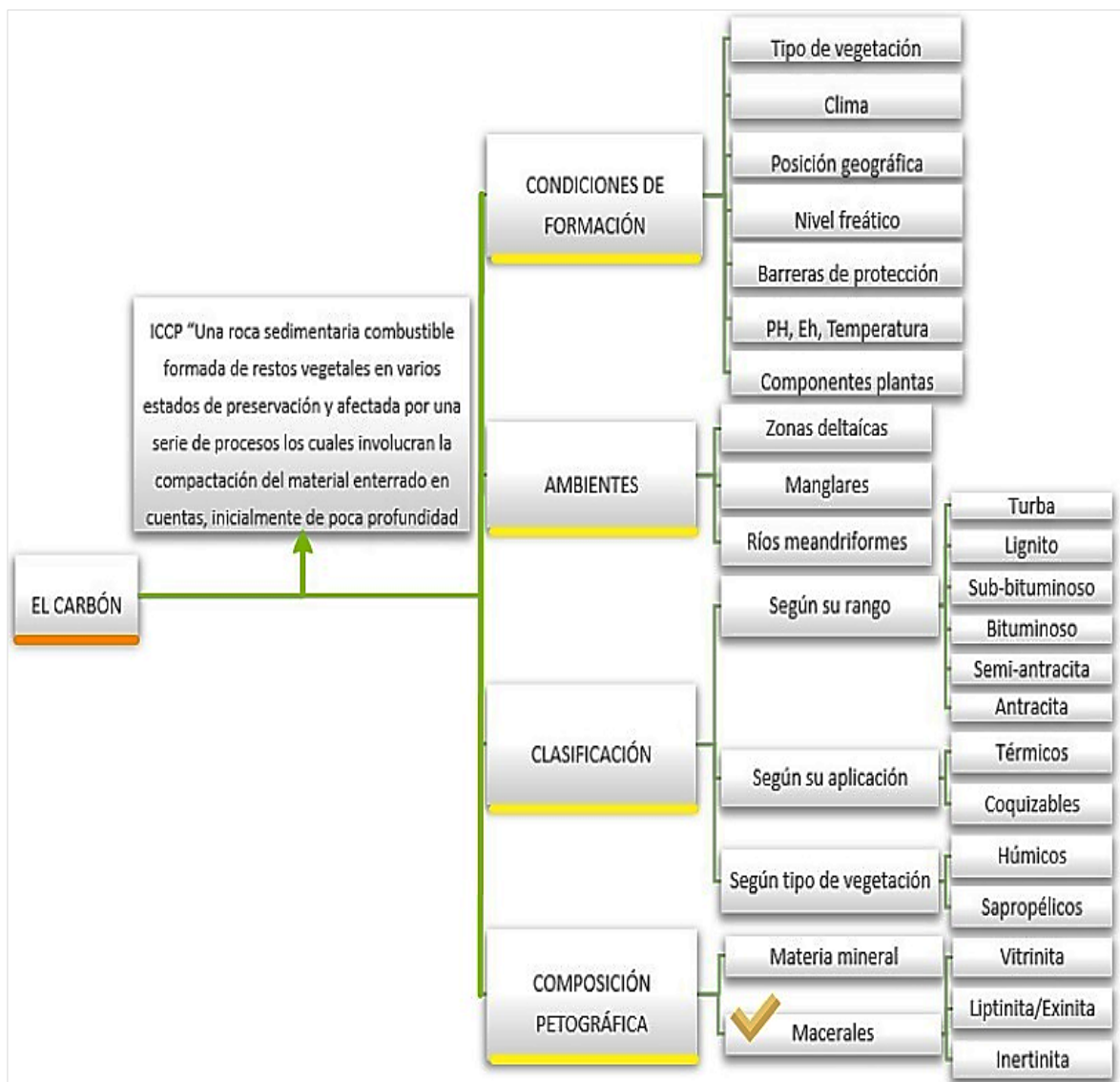
Conocer la composición cuantitativa de un carbón en términos de grupos macerales/macerales y minerales (en algunos casos), contribuye en la determinación de la calidad del carbón y la identificación del ambiente de formación. La composición maceral puede dar indicios de la composición química y las diferencias en las propiedades tecnológicas de un carbón.

4.1 GENERALIDADES DEL CARBÓN

El carbón es uno de los materiales naturales más complejos y difíciles de analizar y comprender. A diferencia de la mayoría de las rocas que se componen fundamentalmente de granos minerales cristalinos, el carbón es en gran parte un conjunto amorfo de plantas degradadas que se transformaron en diversos grados y se encuentran entremezcladas con minerales singenéticos, diagenéticos y epigenéticos y que contienen dentro de su estructura diversas cantidades de agua, aceites y gases (Orem y Finkelman, 2014). Este combustible fósil que presenta composición variada depende mucho del ambiente y las condiciones en el cual se formó, está constituido principalmente por materia orgánica de origen vegetal (macerales) y materia mineral (Research, 1980). Según el tipo de vegetación, la petrología del carbón los clasifica en dos grandes grupos: carbones estratificados o húmicos formados en su mayoría de vegetación terrestre y carbones no estratificados o sapropélicos formados por vegetación marina.

Con base en su aplicación se dividen en térmicos y coquizables. Convencionalmente, el carbón se utiliza en procesos tales como la combustión, gasificación, licuefacción y en la carbonización para la fabricación de coque metalúrgico. El carbón y sus productos derivados, también se utilizan como precursores de otros materiales y en la producción de productos químicos. La **Figura 4.1** muestra esquemáticamente cuatro grandes aspectos del carbón que consideran los autores: condiciones de formación, ambiente más favorable de formación, clasificación según el rango, aplicación y tipo de vegetación y por último lo concerniente a la composición petrográfica.

Figura 4.1. Algunos aspectos del carbón según autores.



Fuente: autores.

4.2 CARACTERIZACIÓN PETROGRÁFICA DEL CARBÓN

La caracterización petrográfica ha demostrado ser importante, para la utilización industrial del carbón y para la comprensión de su formación y diagénesis. Las propiedades fisicoquímicas de este combustible fósil están relacionadas con tres parámetros independientes: rango, tipo y grado (Ward, 1984; Taylor et al., 1998); la calidad del carbón es una función de estos factores. La caracterización petrográfica también permite identificar y analizar mezclas de carbón, factor relevante para la producción de coque metalúrgico, además de obtener información acerca de componentes en dichas mezclas.

En procesos industriales la composición petrográfica tiene gran influencia. Por ejemplo la composición maceral de un carbón y su rango determinado por reflectancia media de la vitrinita, lo cual es cada vez más utilizado en el control de suministros y de procesos en los que interviene el carbón, solo o asociado a otros materiales (Suárez Ruiz y Ward, 2008). Características tales como rango, composición maceral y contenido de materia mineral, junto con las condiciones de operación, controlan la eficacia del proceso de combustión, que viene determinado por la rapidez con que se efectúa y el grado de inquemados generado (Aitemin, 1992).

4.2.1 Reflectancia media de la vitrinita

La reflectancia media de la vitrinita o reflectancia random (reflectancia media estadística) se mide en superficies pulidas del carbón sobre un maceral específico del grupo de la vitrinita llamado colotelinita, libre de tejido celular con luz natural no polarizada y en aceite de inmersión para tener un buen contraste entre macerales con diferente reflectancia. Esta propiedad se mide con un fotómetro adaptado al microscopio petrográfico de luz reflejada y con objetivos de inmersión en aceite de 30 a 50 aumentos.

La vitrinita es el grupo de macerales cuyas propiedades cambian más paulatinamente con el rango. Además, se presenta a lo largo de toda la escala evolutiva de los carbones de rango medio y alto (desde sub-bituminosos hasta antracitas). Esto no ocurre con la liptinita, ni con la inertinita, en cuyo grupo algunos de los macerales (fusinita, funginita) no cambian casi nada en toda la escala de rango y otros (semifusinita, micrinita, macrinita) evolucionan poco y de forma diferente cada uno.

Por esta razón y por ser la vitrinita el grupo maceral más abundante en la mayoría de los carbones, se toma la colotelinita como maceral tipo para establecer los cambios de rango del carbón (Aitemin, 1992).

4.2.2 Grupos macerales / Macerales

La comisión internacional de petrología del carbón (ICCP), define los macerales como los componentes orgánicos del carbón más pequeños que se observa con el microscopio de luz reflejada. Estos provienen de órganos y tejidos del material vegetal original y se forman dentro de la primera fase de carbonificación o fase bioquímica; su formación depende del tipo de comunidad vegetal, controles climáticos y ecológicos y las condiciones del ambiente de depósito (Stach, 1982). Cuando cesan los procesos de degradación bioquímica y el material orgánico es enterrado a grandes profundidades en el medio ambiente sedimentario, se hace cargo la carbonificación geoquímica durante un largo período de tiempo en condiciones de alta temperatura y presión. Como resultado, los sedimentos del pantano o turba se transforman y pasan a través de las etapas evolutivas de lignito, sub-bituminoso, carbón bituminoso, antracita y meta-antracita. A lo largo de estas etapas las características fisicoquímicas del carbón se modifican. Por lo tanto, el carbón es considerado como una roca heterogénea que comprende varios materiales biológicamente formados con una gama de propiedades químicas y físicas, que han sufrido diferentes grados de alteración antes de enterrarse (Scott, 2002).

Algunos macerales corresponden a fragmentos vegetales que han sufrido una lenta y larga transformación y sólo pueden diferenciarse por sus características petrográficas; muy diferente a los minerales de las rocas los cuales tienen una composición química definida (Báez Rodríguez, 2003). En las secciones pulidas bajo el microscopio utilizando luz incidente, los macerales se identifican sobre la base de sus propiedades ópticas, también se pueden distinguir algunos minerales (pirita, sílice) y grupos minerales (sulfuros, carbonatos, arcillas). Según el ICCP existen tres grupos macerales: vitrinita/huminita, inertinita y liptinita que se dividen en macerales de acuerdo a sus formas y estados de degradación alcanzados, como se observa en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. Macerales definidos por el ICCP, 1998.

Grupo maceral	Subgrupo maceral	Maceral	Variedad de maceral
Vitrinita/ Huminita	Telovitrinita/ Telohuminita	Telinita ^a /Textinita Colotelinita/ Ulminita	
	Detrovitrinita/Detrohuminita	Vitrodetrinita/ Atrinita Colodetrinita ^b / Densinita	
	Gelovitrinita/ Gelohuminita	Corpogelinita/ Corpohuminita Gelinita ^c / Gelinita	

	Con estructura celular de la planta	Fusinita Semifusinita Funginita	
Inertinita	Sin estructura celular de la planta	Secretinita Macrinita Micrinita	
	Fragmentos de inertinita	Inertodetrinita	
		Cutinita Suberinita Esporinita Resinita Exudatinita Clorofilita	
Liptinita			Telalginita Lamalginita
		Alginita	
		Liptodetrinita Bituminita	

^a Telocolinita, ^b Desmocolinita, ^c Gelocolinita antes en ICCP, 1971.

Fuente: *International Committee for Coal and Organic Petrology* (ICCP), 1998

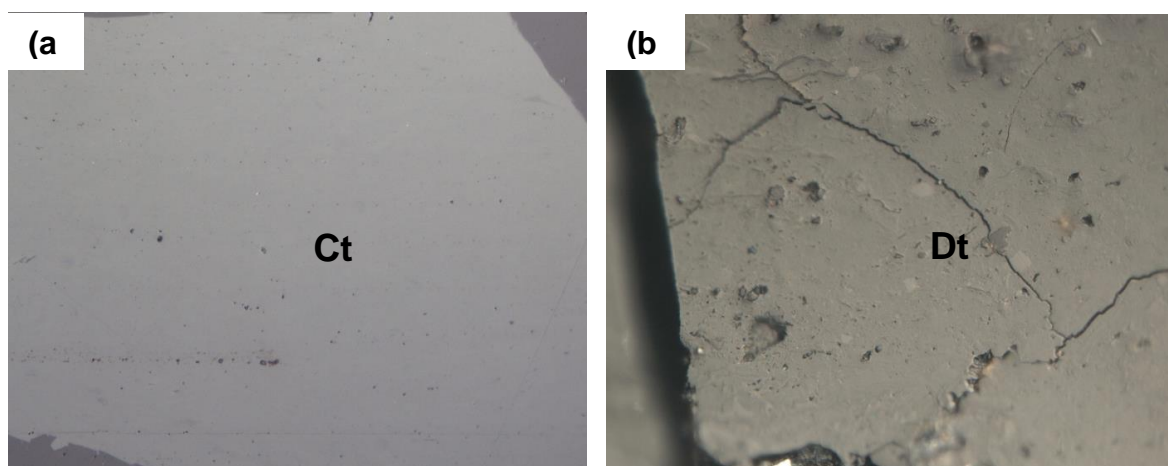
4.2.2.1 Grupo de la vitrinita/huminita

El grupo de la vitrinita/huminita abarca tres subgrupos y seis macerales derivados de materia húmica. Los grupos submacerales están divididos por estructura (grado de conservación de los residuos de las plantas). El rango del carbón determina si es vitrinita (alto rango) o huminita (bajo rango) como lo muestra la **Figura 4.2**. Este grupo de macerales proviene de la celulosa y la lignina de las plantas y de la gelificación de ácidos húmicos. Las proteínas y sustancias lipídicas también pueden haber desempeñado algún papel en la formación de los macerales de este grupo. La vitrinita tiene una reflectancia intermedia entre los otros dos grupos y suele ser el maceral más abundante (Aitemin, 1992). Dependiendo del proceso de descomposición, el grado de gelificación y rango, las estructuras celulares se conservan y son visibles en distintos grados (ICCP System 1994, 1998).

La huminita designa un grupo de macerales gris medio, los cuales tienen reflectancias entre aquellos asociados a las inertinitas (claras) y a las liptinitas (oscuras) generalmente (Sýkorova et al., 2005). Los macerales del grupo de la huminita se identifican en los carbones de bajo rango (Sýkorova et al., 2005) y estos son considerados como los precursores de macerales del grupo de la vitrinita en carbones de rango más alto. Los procesos mediante los cuales los

tejidos vegetales se transforman en huminita y más tarde en vitrinita se conocen como humificación, gelificación y vitrinización según Stach y Teichmüller (Stach y Teichmüller, 1982 y 1989) (como se citó en Suárez Ruiz y Ward, 2008).

Figura 4.2. Microfotografía del grupo maceral vitrinita/huminita en microscopio bajo luz blanca reflejada: (a) carbón bituminoso con un tejido gelificado que no conserva su estructura de color gris medio, conocido como maceral colotelinita (Ct) del grupo vitrinita y (b) lignito de color gris más oscuro, muestra el maceral del grupo huminita, llamado densinita (Dt).



Fuente: Instituto Nacional del Carbón (CSIC) y la Universidad de Granada³.

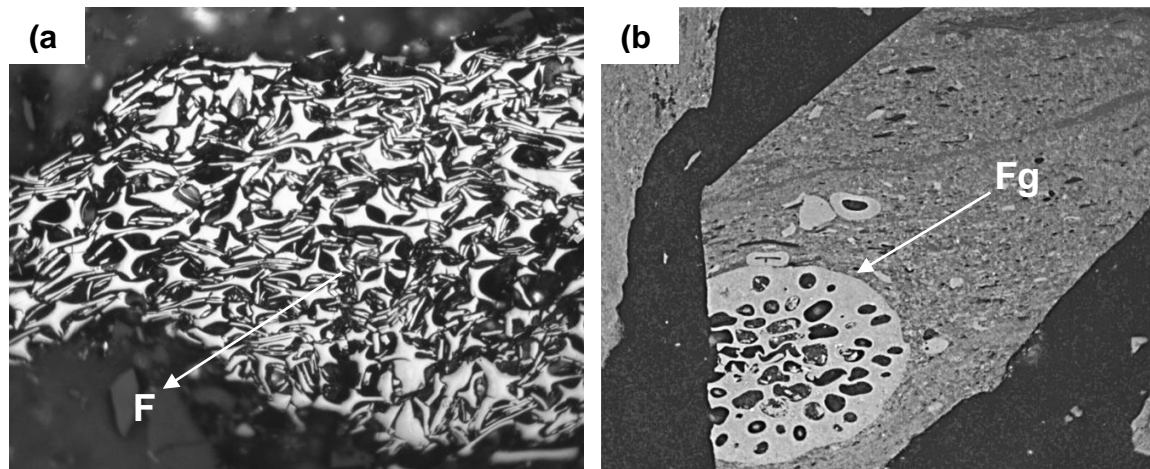
4.2.2.2 Grupo de la inertinita

El grupo de la inertinita se deriva de materia vegetal fuertemente alterada y degradada bajo condiciones oxidantes antes de la depositación o por redox, y procesos químicos y bioquímicos en la etapa de turba (Suárez Ruiz y Ward, 2008). Su color bajo luz reflejada es gris blanco, o blanco grisáceo a amarillento. Su reflectancia es más alta que la de los otros grupos y depende de la composición química de sus diversos macerales (ICCP System 1994, 2001), tal y como se evidencia en la **Figura 4.3**.

El grupo inertinita contiene macerales de diverso origen (ICCP System 1994, 2001): (1) tejidos de hongos o plantas superiores que muestran detalles estructurales en diversas etapas de compactación o fractura; (2) fragmentos detríticos finos; (3) material gelificado amorfo del cual la variedad granular se genera durante la carbonización preponderantemente; y (4) secreciones celulares alteradas por redox y procesos bioquímicos durante la etapa de turba.

³ <https://petrografiicarbon.es/macerales/intro-macerales/gr-vitrinita/>

Figura 4.3. Microfotografía del grupo maceral inertinita en microscopio bajo luz blanca reflejada: (a) carbón bituminoso con una estructura de tejido vegetal fragmentada (Bogen) conocida como maceral fusinita (F) y (b) maceral funginita (Fg) tipo esclerocio, en un carbon subbituminoso.



Fuente: Instituto Nacional del Carbón (CSIC) y la Universidad de Granada ⁴.

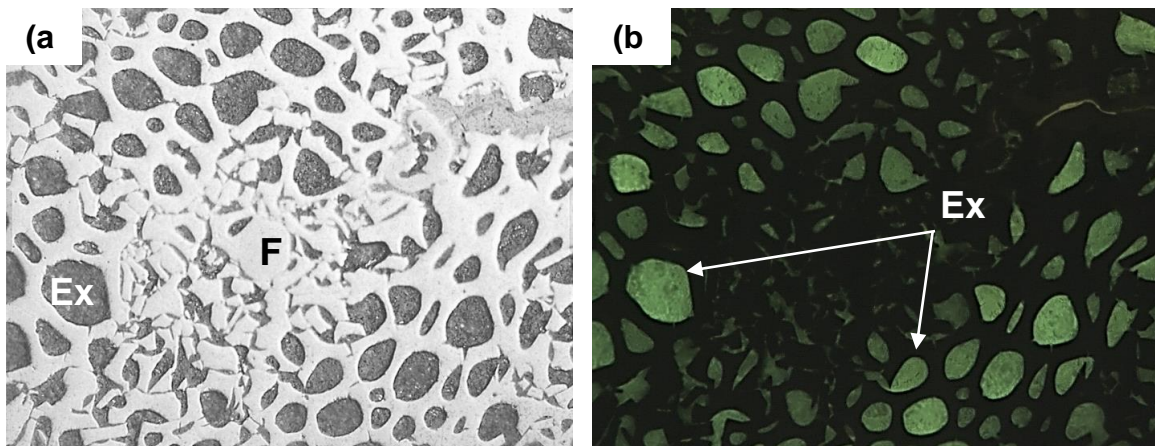
4.2.2.3 Grupo de la liptinita

El grupo de la liptinita incluye todas las partes químicamente distintas de las plantas como esporas, cutículas, paredes celulares, resinas y ceras polimerizadas, grasas y aceites de origen vegetal, algunos productos de degradación, y productos de generación secundaria durante el proceso de carbonización (evolución del carbón). Estos macerales tienen el más alto contenido de hidrógeno y contienen compuestos principalmente de carácter alifático (compuesto orgánico acíclico con estructura molecular en cadena abierta). Su color bajo luz reflejada es oscuro, por lo que su reflectancia es la más baja entre los grupos macerales. La mayoría de los macerales de este grupo muestran una fluorescencia de intensidad variable cuando se excita con radiación de longitud de onda corta, aunque esta propiedad desaparece con el rango del carbón en aumento, un ejemplo se puede observar en la **Figura 4.4**. Durante la carbonificación los macerales de este grupo desaparecen debido a la transformación térmica, o desarrollan propiedades ópticas similares (reflectancia) a las del grupo vitrinita en la etapa de carbón bituminoso medio volátil (Suárez Ruiz y Ward, 2008).

Debido a su alto contenido de hidrógeno, los macerales de este grupo producen altas proporciones de alquitranes y gases durante el proceso de carbonización, también tienen un alto valor calorífico. La sensibilidad a la oxidación es baja, y la capacidad de hidrogenación es excelente (Suárez Ruiz y Ward, 2008).

⁴ <https://petrografiicarbon.es/macerales/intro-macerales/gr-inertinita/>

Figura 4.4. Microfotografía del grupo maceral liptinita: (a) exudatinita (Ex) bajo luz blanca reflejada en carbón bituminoso, rellenando las cavidades vegetales de una fusinita (F) y (b) exudatinita (Ex) en color verde, bajo luz fluorescente.



Fuente: Instituto Nacional del Carbón (CSIC) y la Universidad de Granada ⁵.

4.2.3 Materia mineral

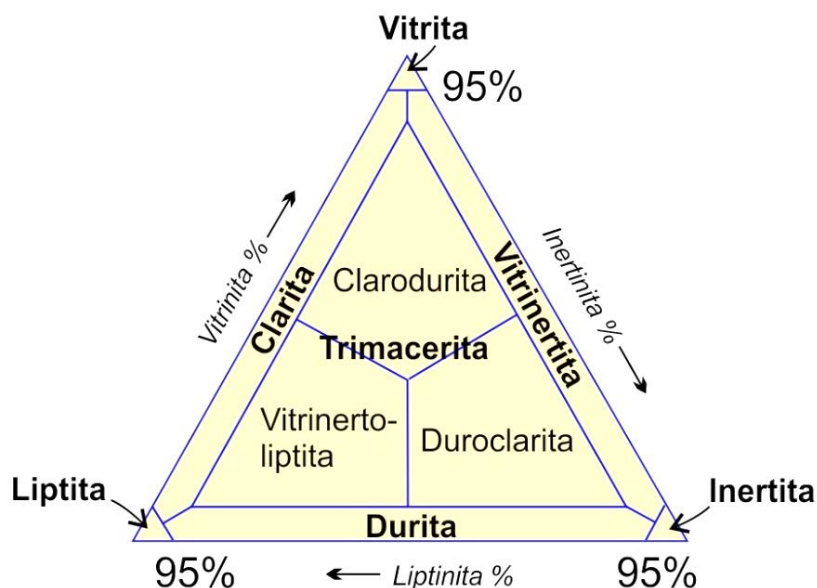
La materia mineral también está presente en diferentes proporciones y su origen depende de la génesis del carbón mismo. La naturaleza y distribución de la materia mineral en el carbón, provee información fundamental sobre las condiciones como se depositaron los materiales formadores del carbón. Existe la posibilidad que algunos constituyentes inorgánicos de estos materiales, hayan reaccionado con las sustancias orgánicas, jugando un importante papel en la transformación de la materia vegetal del carbón (Báez Rodríguez, 2003).

4.2.4 Grupos microlitotipos / Microlitotipos

Los microlitotipos son asociaciones naturales de los componentes orgánicos del carbón (macerales) como se observa en la **Figura 4.5**. El ICCP los clasifica en tres grupos: monomacerales, bimacerales, y trimacerales (o trimaceritas) que pueden ser distinguidos en la base de su composición y dependen de si ellos contienen macerales de uno, dos o tres grupos macerales. En los microlitotipos se distinguen también los casos en los que los componentes inorgánicos (minerales) son abundantes o significativos entre los macerales. Estos grupos de microlitotipos, donde son importantes los componentes inorgánicos, toman el nombre genérico de carbomineritas, mineritas, carbopolimineritas o polimineritas (ICCP 1963,1971; Taylor et al.,1998) (como se citó en Suárez-Ruiz y Crelling, 2008). Un resumen de los microlitotipos está dado en la **Tabla 4.2**.

⁵ <https://petrografiicarbon.es/macerales/intro-macerales/gr-liptinita/>

Figura 4.5. Composición maceral de los microlitotipos.



Fuente: Universidad de Granada - Instituto Nacional del Carbón (CSIC)⁶.

Tabla 4.2. Microlitotipos del carbón.

Microlitotipo	Composición maceral	Grupo
Vitrita	Vitrinita (V) >95%	Monomaceral
Liptita	Liptinita (L) >95%	
Inertita	Inertinita (I) >95%	
Clarita	V + L >95%	Bimaceral
Durita	I + L > 95%	
Vitrinertita	V + I > 95%	
Duroclarita	V > L, I (c/u >5%)	Trimaceral
Vitrinertoliptita	L > V, I (c/u >5%)	
Clarodurita	I > V, L (c/u >5%)	
Carbalgilita	Carbón + 20-60% (vol.) arcillas	Carbominerita
Carbopirita	Carbón + 5-20% (vol.) sulfuros	
Carbanquerita	Carbón + 20-60% (vol.) carbonatos	
Carbosilicato	Carbón + 20-60% (vol.) cuarzo	
Carbopoliminerita	Carbón + 20*-60% (vol.) varios minerales	
Minerita	> 90% (vol.) arcillas, sulfuros, carbonatos o cuarzo	
Poliminerita	> 90% (vol.) varios minerales	

* 5% si la pirita es alta.

Fuente: ICCP, 1971; Diessel, 1992 ; Suárez-Ruiz y Ward, 2008, pág.30.

⁶ <https://petrografiicarbon.es/microlitotipos/intro-microlitotipos/>

La composición maceral y el contenido mineral en un manto de carbón, puede cambiar en distancias cortas tanto vertical como lateralmente, en respuesta a las condiciones existentes durante la formación de los pantanos de turba originales (Stach, 1982). Estos cambios pueden ser cuantificados por la evaluación petrográfica de los microlitotipos en muestras de carbón.

4.3 ELEMENTOS TRAZA EN EL CARBÓN

Los elementos presentes en el carbón, se pueden clasificar en tres grandes grupos en función de su concentración: (1) elementos principales: carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, con concentración superior a 1.000 ppm; (2) elementos secundarios: incluyen principalmente minerales del carbón, sílice, aluminio, calcio, magnesio, potasio, sodio, hierro, manganeso, titanio y halógenos como flúor, cloro, bromo y yodo presentes en el carbón con concentraciones entre 100 y 1.000 ppm; y (3) elementos traza con concentración por debajo de 100 ppm (Vejahati et al., 2010).

Entre los elementos traza de preocupación ambiental relacionados con la utilización del carbón, se encuentran en mayor grado de afectación: arsénico, plomo, boro, cadmio, mercurio, molibdeno, selenio; de preocupación moderada: cromo, cobre, níquel, vanadio, zinc; de menor impacto bario, cobalto, germanio, litio, manganeso, antimonio, estroncio; elementos radioactivos: radón, torio, uranio; elementos de preocupación en concentraciones muy bajas berilio, estaño, telurio (Research, 1980). Estos elementos se evaporan en su mayoría durante la combustión y se condensan, ya sea de forma homogénea como cenizas sub-micrón o heterogéneamente en ceniza fina ya existente, la anterior es más difícil de capturar e incluso cuando se presentan en niveles de partes por millón (ppm) en el carbón, pueden dar lugar a la emisión de varias toneladas de estos contaminantes en el medio ambiente (Vejahati et al., 2010). El impacto ambiental de los elementos traza, emisión y distribución en diferentes corrientes depende de varios factores tales como, modos de ocurrencia, contenido mineral y su distribución en el carbón, toxicidad, procesos físicos, dispositivos de control de contaminación y perfiles de temperatura (Finkelman, 1995; Dai et al., 2005; Vejahati et al., 2010).

Hay varias vías para que los elementos traza en los carbones se dispersen en el medio ambiente, un ejemplo, es la lixiviación en el suelo que afecta negativamente la nutrición vegetal (Y. Chen et al., 2007), también están las plantas eléctricas de carbón, consideradas tradicionalmente como una de las principales fuentes de contaminación del medio ambiente. Junto con las emisiones de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, la combustión de carbón en centrales provoca la liberación de grandes cantidades de elementos potencialmente tóxicos y radiactivos a la biosfera (Arbuzov, 2011) (como se citó en Sutcu y Karayigit,

2015). Los elementos traza que se volatilizan fácilmente (arsénico, mercurio, selenio, antimonio y plomo) durante la combustión del carbón serán liberados a la atmósfera en forma de vapor o partículas finas. Por lo tanto, la combustión del carbón es una de las principales actividades antropogénicas que puede liberar plomo (Tian et al., 2012) y arsénico en el medio ambiente provocando gran contaminación y que hoy en día generan preocupación.

4.3.1 Plomo

El plomo es uno de los metales más antiguos y más usados, que podría situarse en el año 3000 a.c cuando los seres humanos comenzaron a extraer minerales fundidos de este (Fang, 2013). Se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, con una abundancia de aproximadamente 12,5 µg/g (Wedepohl, 1995). Ha ganado mucha atención desde la década de 1970 debido a su toxicidad potencial y acumulativa (Yao y Zhi, 2010). A partir de 1980, su utilización se reduce (Absalon y Slesak, 2010; J. Chen et al., 2011) y en 1990 es considerado oficialmente por la *EPA* en la Ley del aire limpio como uno de los contaminantes ambientales más peligroso.

Durante los últimos 100 años, la atención clínica se ha centrado en sus efectos sobre el sistema nervioso central, periférico y en el riesgo de contraer cáncer, se sabe también que es tóxico para el sistema reproductivo y el sistema inmunológico (Silbergeld et al., 2000). Este se introduce en el cuerpo humano por inhalación, ingestión y otras vías, principalmente como humo y polvo, si es inhalado, se absorbe rápidamente en el torrente sanguíneo y se dispersa en el cerebro, hígado, riñón, pulmón, bazo, enriqueciendo especialmente el hígado, causando efectos adversos sobre el sistema nervioso, hepático, cardiovascular y endocrino en el cuerpo humano (Wang et al., 2005). En consecuencia, puede dar lugar a una serie de efectos sobre la salud, incluyendo problemas de comportamiento, habilidades de aprendizaje, convulsiones e incluso la muerte. Los niños menores de 6 años de edad son más sensibles a este tipo de contaminación, lo que podría afectar su desarrollo óseo e intelectual. Por otra parte, se ha reportado carcinogenicidad y mutagénesis en animales de experimentación (Silbergeld et al., 2000).

Hace parte de uno de los elementos semi-volátiles de la combustión del carbón, con un punto de fusión de 327,5 °C y un punto de ebullición de 1,740 °C. Generalmente, su comportamiento durante la utilización del carbón se compone de dos etapas: liberación o volatilización a partir del carbón y reacciones de transporte. Fan y Zhang (1995) (como se citó en Fang et al., 2014) encontraron que su volatilización inicia a 500 °C, no tan evidente en el rango de 500 a 800 °C; después, se observa aparente liberación a 800-900 °C, y luego una notable disminución se produce a 900-1.000 °C. El plomo está altamente enriquecido en las cenizas, lo que implica que se volatiliza en primer lugar en los gases de combustión en forma gaseosa, luego, es adsorbido en partículas de ceniza

después de la condensación, así que la volatilización de los elementos traza depende de varios factores químicos, y uno de ellos es el contenido de cloro (W. Chen, et al., 2013). El cloruro de plomo es fácil de volatilizar debido a su bajo punto de fusión (500 °C); en el proceso instantáneo de pirólisis, es probable que el plomo se transforme en cloruro de plomo y/o cloruro original con minerales de arcilla y materia orgánica en el carbón, emitiendo plomo fácilmente (Fang et al., 2014).

El enriquecimiento en los carbones está influenciado por varios factores geológicos, incluyendo el tipo de vegetación, fluidos hidrotermales y ambiente de depósito; está predominantemente asociado con minerales de sulfuro (Cambel y Jarkovsky, 1967; Finkelman, 1994; J. Chen et al., 2011), especialmente la galena quien puede tener varias asociaciones significativamente diferentes; según Finkelman, Stanton, Cecil, y Minkin (1979), puede ocurrir en forma de cristales grandes y epigenéticos, en filones y fracturas; también puede ocurrir en diminutos granos asociados con piritita o como granos de tamaño micrométrico dispersos en una matriz orgánica. Dai y colaboradores (Dai et al., 2006) afirman que contribuyen además, la boehmita, la producción de seleniuro de plomo y minerales de sulfuro, pero durante la combustión del carbón, una parte de plomo se emite a la atmósfera y la otra son residuos sólidos o cenizas (Hower et al., 1997).

Plantas y órganos pueden tener diferentes concentraciones de plomo, debido a su diferente capacidad de acumulación, en la flora marina es mayor que en las plantas terrestres. Además, las plantas primitivas por lo general contienen más elementos traza que las plantas superiores (Kang et al., 2011). El contenido de plomo en microgramos por gramo ($\mu\text{g/g}$) de diversas plantas formadoras de carbón encontrado por (Ren, 2006) (como se citó en Fang et al., 2014), fue de 2,9 – 40,0 en algas marinas, 2,3 en helechos, 0,9 – 13,0 en gimnospermas leñosas y 1-8,0 en angiospermas leñosas.

4.3.2 Arsénico

El arsénico es una sustancia sólida (metaloide) que existe de forma natural en la corteza terrestre y en rocas trituradas. La exposición a arsénico es natural, pero puede ser agravada debido a diversas actividades humanas. El arsénico se presenta en dos formas químicas:

- Inorgánico – Se pueden encontrar diversas cantidades de esta forma de arsénico venenoso (tóxico) de forma naturalmente en el suelo y en muchos tipos de rocas, especialmente en minerales que contienen cobre o plomo.
- Orgánico – (compuestos del carbón que contienen arsénico) – Se pueden encontrar diversas cantidades de esta forma de arsénico no venenoso (de baja toxicidad) en animales, plantas, peces y mariscos.

Por ser teratogénico y carcinogénico, es de gran preocupación en materia de salud ambiental. La principal fuente antropogénica es la combustión de carbón, por lo tanto, la abundancia, distribución, modos de ocurrencia y los factores que influyen en su enriquecimiento y los impactos ambientales son de gran interés en el estudio de la geoquímica ambiental del arsénico en el carbón (Yudovich y Ketris, 2006; Verbel, 2010). Su abundancia y distribución varía con la edad de formación del carbón y su rango, además cuenta con varios modos de ocurrencia, esta principalmente asociado con la materia mineral (tal como pirita y otros minerales de sulfuro) en carbones, aunque una cantidad significativa de arsénico se asocia con la materia orgánica. Su acumulación es controlada por muchos factores geológicos durante los procesos de formación de carbón, incluyendo la descomposición de plantas, ambientes sedimentarios y la actividad hidrotermal epigenética (Fang et al., 2014).

Como elemento volátil, está fuertemente enriquecido con partículas finas y puede volatilizarse para formar compuestos gaseosos, principalmente condensados en la superficie de las partículas durante la combustión de carbón en centrales eléctricas. La concentración en las partículas finas emitidas es casi 4,9 veces más alto que el de la ceniza del carbón inicial, en promedio (Yudovich y Ketris, 2005), liberadas a la atmósfera, el agua y el suelo, provocando una grave contaminación medioambiental (Kang et al., 2011).

5. GENERALIDADES DE LA INVESTIGACIÓN

Algunos de los aspectos considerados para entender la metodología y desarrollo del proyecto, se mencionan a continuación.

Tipo y diseño de la investigación:

Descriptiva y de campo transversal correlacional/casual.⁷

- Investigación descriptiva: no hay manipulación de variables, estas se observan y se describen tal como se presentan en su ambiente natural. Su metodología es fundamentalmente descriptiva, aunque puede valerse de algunos elementos cuantitativos y cualitativos.
- Diseño de campo transversal correlacional/causal: es aquel en el cual las causas y efectos ya ocurrieron en la realidad (estaban dados y manifestados) y el investigador los observa y reporta sin alterar las condiciones existentes, de allí su carácter de investigación no experimental.

Población y muestra:

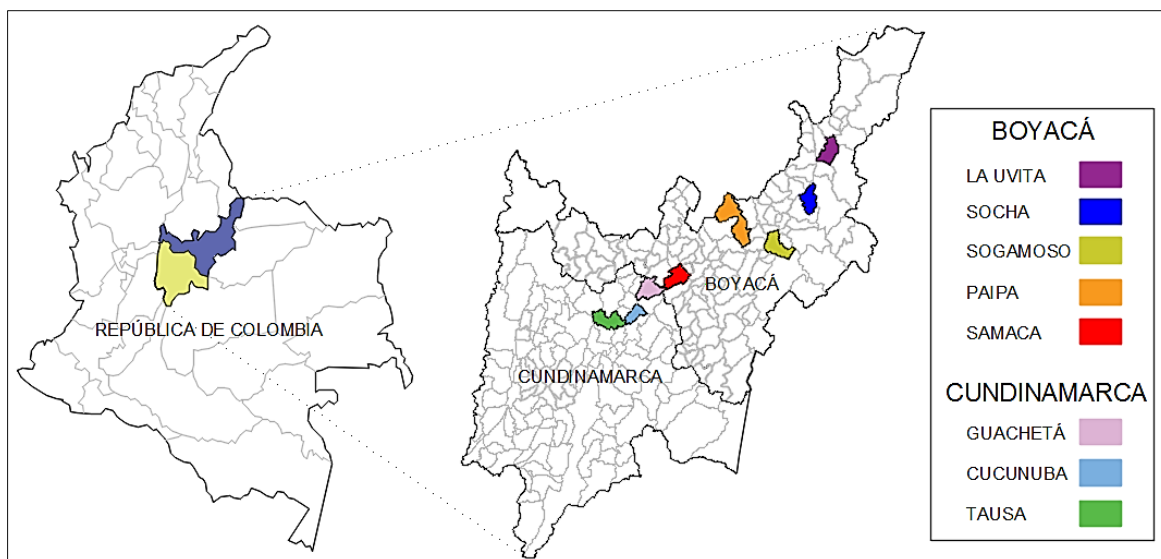
Los carbones seleccionados pertenecen a los departamentos de Boyacá y Cundinamarca. Las zonas muestreadas comprenden los municipios de La Uvita, Socha, Samacá, Guacheta, Tausa, Cucunubá, Sogamoso y Paipa, como lo muestra la **Figura 5.1**.

Operacionalización de variables:

Se seleccionaron variables definibles y cuantificables, así como criterios y métodos exactos de medición para estas, que permitan a otros investigadores seguir la misma metodología. La **Tabla 5.1** está compuesta de: variables seleccionadas, definición conceptual, definición operacional que son factores que permiten la medición, dimensiones que son las variables más cercanas al indicador, que es la medición exacta de la variable seleccionada.

⁷ <http://metodologia02.blogspot.com.co/p/operacionalizacion-de-variables.html>

Figura 5.1. Mapa de las zonas muestreadas.



Fuente: Autores.

Tabla 5.1. Cuadro de operacionalización de variables.

Variable	Definición conceptual	Definición operacional	Dimensiones	Indicadores
Arsénico/ Plomo	Elementos traza contaminantes y tóxicos.	Elementos traza presentes en el carbón*.	Análisis ICP-MS	Porcentaje de concentración de arsénico y plomo.
Grupos macerales/ Macerales	Componentes microscópicos del carbón.	Presencia o ausencia de macerales en el carbón*.	Análisis petrográfico*	Porcentaje de grupos macerales y macerales.
Grupos microlitotipos /Microlitotipos	Asociaciones de macerales.	Presencia o ausencia de los diferentes tipos de microlitotipos en el carbón*.	Análisis petrográfico*	Porcentaje de grupos microlitotipos y microlitotipos.

Clasificación del carbón	Se usa para determinar el tipo y rango del carbón, y predecir posibles usos, existen varios métodos.	Parámetros de humedad, cenizas, materia volátil, carbono fijo, poder calorífico y azufre, aplicados en fórmulas de la ASTM.	Análisis próximos completos.	Porcentaje de humedad, cenizas, materia volátil, carbono fijo, poder calorífico y azufre.
		Por reflectancia media de la vitrinita, se obtiene el rango del carbón.	Análisis de reflectancia media de la vitrinita.	Valor de reflectancia media de la vitrinita.

* Carbón de la Formación Guaduas en Boyacá y Cundinamarca

** Bajo luz blanca reflejada.

Fuente: autores.

Técnicas e instrumentación de recolección de datos:

Observación directa y tablas⁸.

- Observación directa: los datos son tomados en forma directa de los objetos o fenómenos percibidos, información que se cuantifica y luego se hace inferencia de ella.
- Tablas: los resultados son recolectados en tablas con parámetros cualitativos y cuantitativos establecidos.

Técnicas de procesamiento y análisis de datos:

Clasificación, registro, codificación, lógica y estadística.

⁸ <https://es.scribd.com/doc/39980319/GUIA-PARA-ELABORAR-EL-MARCO-METODOLOGICO-DE-UN-PROYECTO-DE-INVESTIGACION>

6. MARCO METODOLÓGICO

Una vez entendidas las generalidades de la investigación, se describe la metodología como tal, dividida en dos partes: equipos e instrumentación, y procedimiento.

6.1 EQUIPOS E INSTRUMENTACIÓN

En el desarrollo del presente proyecto se utilizaron los siguientes equipos:

6.1.1 Para análisis petrográficos

Microscopio petrográfico de investigación Luz Trans/Ref/Fluo LEYCA

Cuenta con un sistema integrado de luz transmitida reflejada y fluorescente con polarización, un fotomultiplicador para estudios cuantitativos de reflectancia media de la vitrinita, fluorescencia en carbones y análisis de maduración térmica. Utilizando un objetivo de aceite de 50X se pueden identificar los macerales y realizar el conteo de los mismos.

Pulidora BUEHLER

Consta de dos paños, grueso y fino, ubicados sobre discos de 8 pulgadas cada uno. Primero se van desgastando las probetas en el primer paño y luego se cambian al segundo paño para pulirlas.

Estos equipos se encuentran en el laboratorio de petrografía de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia Seccional Sogamoso.

6.1.2 Para análisis de elementos traza

Espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente

El dispositivo empleado fue un ICP-MS, modelo 7700, código G3281-A de la casa comercial *Agilent Technologies* que se muestra en la **Figura 6.1**.

Digestor de microondas Milestone marca Ethos One, con vasos digestores con rotor de presión media.

Estos equipos están ubicados en el laboratorio del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados del Agua IMDEA-Agua, en España.

Figura 6.1. Equipo ICP-MS *Agilent* serie 7700, código G3281.



Fuente: Laboratorio IMDEA-Agua, España.

6.2 PROCEDIMIENTO

El procedimiento general de la investigación se muestra en la **Figura 6.2**, donde se involucran factores que van desde una revisión bibliográfica, que ayudó a orientar la investigación definiendo los métodos a utilizar, continuando con un muestreo de carbón para determinar sus propiedades en laboratorio siguiendo criterios y normas establecidas, hasta concluir con la interpretación de los datos ajustada a procesos estadísticos. Los protocolos de muestreo y análisis de laboratorio se rigen por las Normas de la Sociedad Americana para Ensayos de Materiales, ASTM, por sus siglas en inglés.

Figura 6.2. Principales pasos para el desarrollo de la investigación.



Fuente: autores.

1. Revisión bibliográfica: como primera fase en el desarrollo de la investigación, se recolectó información relacionada con la incidencia de elementos traza en el carbón no sólo en la zona de interés sino en cuencas a nivel mundial, así mismo sobre las técnicas y normas empleadas para su análisis y en general información sobre la composición microscópica de los carbones de la región.
2. Orientación de la investigación: se hizo una selección de los documentos que aportaban información relevante al enfoque del tema, dando soporte a los conocimientos adquiridos.
3. Definición de métodos a utilizar: por la experiencia de estudios anteriores relacionados al tema, se eligieron los métodos y análisis que más se ajustaban a la obtención de los resultados, teniendo en cuenta factores como tiempo y recursos.
4. Muestreo: el muestreo de carbones se realizó por el método de canal (ASTM D 4596-09) en frentes de explotación activos en minas de los departamentos de Cundinamarca y Boyacá distribuidas de forma aleatoria (*ver Figura 5.1*). Las zonas muestreadas en Cundinamarca corresponden a la región de Sutatausa que es representativa de los carbones de la parte occidental del sinclinal Checua-Lenguazaque y comprende los municipios de Guachetá, Tausa y Cucunubá, carbones utilizados principalmente para producir coque. Para la zona de Boyacá, el muestreo se realizó en los municipios de Socha, Samacá, Sogamoso y Paipa. Se tuvo en cuenta para la selección de las áreas a muestrear, presupuesto y accesibilidad a las minas. En total se recolectaron 26 muestras de carbón, del departamento de Cundinamarca se obtuvo una (1) en Cucunubá, tres (3) en Guachetá, y dos (2) en Tausa; en Boyacá, tres (3) son de La Uvita, diez (10) de Paipa, dos (2) de Samacá, cuatro (4) de Socha y una (1) en Sogamoso. En el **Anexo A**, se muestra el código de rotulación para las diferentes muestras.

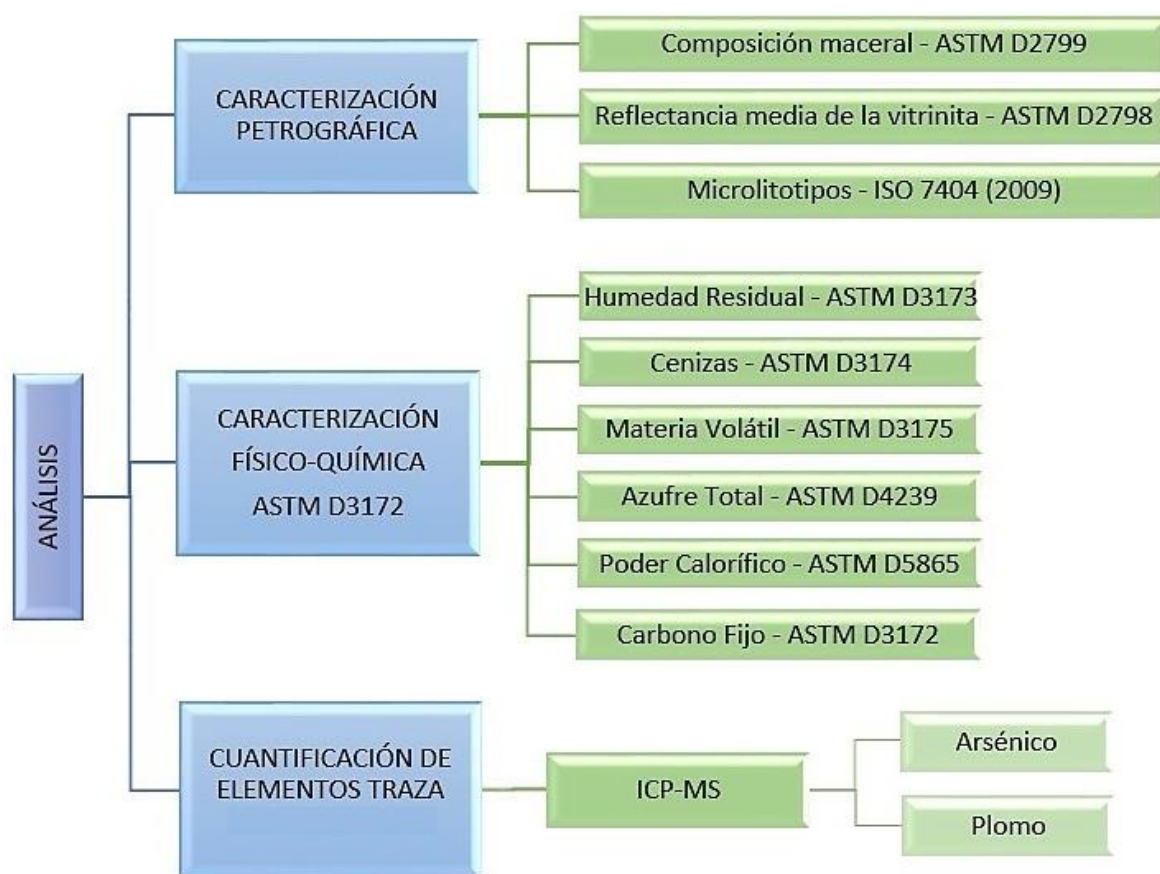
El carbón es uno de los materiales más difíciles de muestrear, debido a aspectos como: composición variable tanto de la materia orgánica como de la materia mineral, variaciones laterales y verticales relacionadas al ambiente en el cual se formaron los mantos de carbón y la susceptibilidad a la oxidación luego que se extrae el carbón del manto. Otros aspectos a considerar están relacionados con factores externos como lo son zonas de difícil acceso y minas ya cerradas.

5. Preparación de muestras: con base en la norma ASTM D2013 se redujo el tamaño de 26 muestras a una granulometría de 1,00 y 0,850 mm (malla No.18 y malla No.20) para análisis próximos y de 0,250 mm (malla No.60) para

análisis petrográficos. Para el análisis de elementos traza, la muestra se preparó de acuerdo a las norma ISO 17294-1:2004, manejada por el laboratorio del IMDEA-Agua, en España.

6. Análisis: La caracterización petrográfica y fisicoquímica se realizó con el fin de establecer las propiedades de los carbones muestreados; la composición cuantitativa del carbón en términos de grupos macerales/macerales y materia mineral, ayudó a conocer la calidad y rango del carbón. La cuantificación de los elementos traza arsénico y plomo, permitió identificar las zonas con valores máximos y mínimos, comparándolos con valores promedio de cuencas mundiales y de la corteza terrestre. En la **Figura 6.3** se esquematizan los análisis realizados a las muestras con su respectiva norma, de donde se obtuvieron los datos base para el desarrollo del estudio.

Figura 6.3. Análisis realizados a las muestras de carbón.



Fuente: autores.

- Análisis petrográficos

Dentro de los análisis petrográficos están: conteo de grupos macerales/macerales, conteo de grupos microlitotipos/microlitotipos y reflectancia media de la vitrinita (Ro) cada uno se realiza de acuerdo a su norma como lo muestra la **Tabla 6.1**. Se realizaron mediciones microscópicas detalladas de los componentes del carbón, sobre las veintiséis probetas pulidas. Se identificaron y cuantificaron los grupos macerales (vitrinita, liptinita, inertinita y minerales de carbón) y los macerales (ver *Tabla 4.1*), realizando un conteo mínimo de 500 puntos por probeta, los resultados se presentan sobre una base porcentual de volumen. Así mismo, con los grupos microlitotipos/microlitotipos (ver *Tabla 4.2*), pero este análisis se realiza con la retícula Kötter que tiene 20 puntos de intersección y 50 micras de lado; además, el Comité Internacional para la Petrología del Carbón (ICCP) acordó que: 1. Cada microlitotipo debe formar bandas superiores a 50 micras de ancho, medida perpendicularmente a la estratificación. 2. Deben contener al menos 5% de un grupo maceral. Con el valor de la reflectancia media de la vitrinita, se determinó el grado de carbonificación al que fueron sometidas las muestras (rango del carbón).

Tabla 6.1. Objetivos y normas de los análisis petrográficos.

Análisis	Norma	Objetivo
Composición Maceral (%)	ASTM D2799-05	Determinar sobre una base volumétrica las proporciones relativas de los componentes orgánicos del carbón en una muestra representativa.
Reflectancia Media de la Vitrinita (Ro%)	ASTM D2798-05	Determinar grado de heterogeneidad (mezclas) y rango (grado de madurez termal de la materia orgánica) del carbón a partir de la medida de la cantidad de luz que refleja la superficie pulida de la vitrinita.
Microlitotipos (%)	ISO 7404-09	Identificar asociaciones naturales de macerales. El mineral, y la composición maceral en un manto de carbón puede cambiar en distancias cortas tanto vertical como lateralmente, en respuesta a las condiciones existentes durante la formación de los pantanos de turba originales (Stach, 1982). Estos cambios pueden ser cuantificados por la evaluación petrográfica de los microlitotipos en muestras de carbón pertinentes.

Fuente: ASTM ^{9,10} editado por autores.

⁹ <https://www.astm.org/Standards/D2799.htm>

¹⁰ <https://www.astm.org/Standards/D2798.htm>

- Análisis próximos

En este ensayo se determina: contenido de humedad, contenido de volátiles, contenido de carbono fijo, contenido de cenizas, contenido de azufre y poder calorífico. El análisis próximo completo se desarrolló en el laboratorio certificado de carbones de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, de acuerdo a sus protocolos. En la **Tabla 6.2** se resume el objetivo de cada análisis y la norma para la medición de cada parámetro.

Tabla 6.2. Norma y objetivo de los análisis próximos completos.

Análisis	Norma	Objetivo
Humedad residual (%)	ASTM D3173	Determinar la humedad que pierde un carbón seco al aire cuando se le somete a una temperatura de 106 °C. Por ejemplo, una humedad superficial entre 1,5 y 3,0 % evita la generación de polvo. El exceso de la humedad superficial causa problemas de manejo tal como atascamiento en tolvas y reducción en el rendimiento de los trituradores, especialmente si va acompañado de un alto contenido de finos. Igualmente la presencia de una humedad muy alta retrasa el encendido del carbón dando lugar a que no exista el suficiente tiempo, para su consumo total siendo evacuado parte de él en las cenizas.
Cenizas (%)	ASTM D3174	Definir el producto de la combustión, es decir el residuo de la calcinación a 750 °C de minerales y sales existentes en el carbón. Debido a que las cenizas diluyen la fracción combustible del carbón y forman depósitos en las paredes de los hornos, es necesario conocer su contenido para: seleccionar los equipos de trituración, pulverización, combustión y determinar los procesos de lavado y limpieza. Normalmente cuando están en gran cantidad se deben extraer del carbón.
Materia volátil (%)	ASTM D3175	Este método de ensayo determina el porcentaje de productos gaseosos, exclusivo de vapor de humedad, en la muestra de análisis que se liberan en las condiciones específicas de la prueba. La materia volátil importante en el diseño y la selección de calderas, en la clasificación de los carbones de acuerdo a las normas ASTM e ISO y en la selección de procesos de gasificación y licuefacción.

Carbono fijo (%)	ASTM D3172	Establecer el porcentaje de carbono fijo por diferencia una vez conocidas la humedad, las cenizas y la materia volátil. Es importante para calcular la eficiencia en equipos de combustión. Puede ser utilizada para establecer el rango de los carbones, mostrar la relación de combustible a los componentes incombustibles, servir de base para la compra y venta, y evaluar para beneficio u otros fines.
Azufre total (%)	ASTM D4239	Medir el contenido de azufre en muestras de carbón o coque de alta temperatura. Los resultados del análisis de azufre se utilizan para la evaluación de preparación de carbón y para definir procesos de limpieza, la evaluación de posibles emisiones de azufre de carbón y el coque de combustión o los procesos de conversión, la evaluación de carbón y la calidad del coque en relación con las especificaciones del contrato, así como para fines científicos.
Poder calorífico (cal/g) ó (BTU/lb)	ASTM D5865	Determinación el valor calorífico bruto de carbón y coque. Valor requerido para clasificar los carbones; calcular el contenido calórico total de la cantidad de carbón o coque representado por la muestra para fines de pago; calcular el valor calorífico frente al contenido de azufre y determinar si el carbón cumple con los requisitos reglamentarios para combustibles industriales; además define el tamaño de la cámara de combustión y del sistema de alimentación de carbón a la caldera u horno, pues determina la cantidad de carbón que debe ser quemado para obtener una capacidad final dada.

Fuente: ASTM recopilado por autores.

7. Análisis de elementos traza: según la literatura consultada, una de las mejores técnicas para identificar elementos traza, debido a su alta sensibilidad y precisión, es la técnica ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente). De las veintiséis muestras a las que se les determinó análisis próximos, fueron seleccionadas diez con variaciones en el contenido de ceniza para el análisis de elementos traza, con el fin de identificar la concentración de arsénico y plomo en el carbón. Este análisis se aplicó solo a algunas muestras de todos municipios, con excepción en Paipa. Una (1) muestra de Cucunubá, dos (2) de Guachetá, una (1) de Tausa, una (1) de La Uvita, dos (2) de Samacá, dos (2) de Guachetá y una (1) en Sogamoso.

El principio básico de la determinación de metales por ICP-MS consiste en la determinación de la relación masa/carga (m/z) de los iones procedentes de la muestra producidos en un plasma de argón. Los componentes presentes o analitos (componente, elemento, compuesto o ion de interés analítico de una muestra) son nebulizados formando un aerosol que es transportado por el gas argón hasta la antorcha donde se genera un plasma de argón, a una temperatura comprendida entre 6000 y 10000 °K. Los iones producidos son introducidos en el espectro de masas donde son seleccionados en función de la relación m/z y posteriormente cuantificados en un detector. Con el fin de eliminar las posibles interferencias espectrales no isobáricas que puedan producirse en el plasma se empleará por defecto el equipo trabajando con la celda de colisión activada y presurizada, empleando helio como gas de colisión (Imdea- Agua- PM/LAB-068, 2014).

El ICP-MS es una técnica de análisis elemental rápido, de alta sensibilidad y multielemento. Sus campos de aplicación son: medio ambiente, alimentación, semiconductores, clínico, químico/petroquímico, farmacéutico, productos manufacturados, forense, geología, nuclear y académico/investigación.

Para la cuantificación de metales en la muestra se requiere una preparación previa, también conocida como digestión, el objetivo es conseguir homogeneidad y poner en disolución el total del sólido, normalmente se utilizan métodos oxidativos como ácido nítrico (HNO_3) y/o peróxido de hidrógeno (H_2O_2); el empleo de ácidos minerales como ácido fluorhídrico (HF), ácido sulfúrico (H_2SO_4), y ácido clorhídrico (HCl) pueden ser utilizados, todo esto para eliminar interferencias, ya que altos contenidos en grasas materia orgánica y carbohidratos pueden causar problemas en la determinación de algunos metales.

El sistema de digestión empleado fue microondas en sistemas presurizados. Este método consiste en introducir la muestra con la mezcla de ácidos para la digestión en un contenedor sellado “bomba” dentro de un horno microondas, la bomba utilizada fue elaborada con teflón, material transparente a la radiación de microondas, los tiempos de ataque son de 60 minutos, tiene la ventaja de ser rápido, controla temperatura y presión durante la mineralización, evita contaminación, (sistema cerrado), no hay pérdida de elementos volátiles. Se adiciona 100 mg de muestra con 6 mL de HNO_3 y 1 mL de HF y 1mL HCl, luego se diluye con agua desionizada y se realiza la digestión a 190 °C siguiendo las indicaciones del fabricante.

8. Determinación del rango: también conocido como madurez termal, se determinó directamente a partir de la reflectancia media de la vitrinita por medio de la clasificación de carbones propuesta por el INGEOMINAS¹¹.

¹¹ <https://es.scribd.com/doc/182315058/Manual-de-Carbones> pag.148

9. Tratamiento estadístico: se realizó un tratamiento estadístico de datos con ayuda del programa Excel, como en los análisis petrográficos donde los datos se almacenaron en tablas diseñadas y configuradas por los autores, para tener los resultados en porcentajes, buscando mantener coherencia entre la información y se realizaron gráficas con los resultados obtenidos. También se utilizó el software SPSS para correlacionar variables de todos los análisis.
10. Correlación de variables: gracias al SPSS, se llevó a cabo la correlación de variables de los diferentes análisis, evaluados según el valor del coeficiente de Pearson. Se hizo la correlación entre las variables de los análisis próximos y los elementos traza, así mismo se re realizó la correlación entre análisis petrográficos y elementos traza y también entre análisis próximos y petrográficos.
11. Resultados y análisis de resultados: luego de ingresar manualmente las 500 lecturas de macerales y microlitotipos por cada muestra y tabular los datos en hojas de cálculo de Excel; se configuraron las tablas de tal manera que arrojaran automáticamente el valor porcentual de cada componente maceral y su asociación a nivel general y así obtener los promedios, valores máximos y mínimos por zonas y de esta forma sintetizar datos, presentando ordenada y resumidamente los elementos recopilados durante este análisis.

Los resultados de la reflectancia de la vitrinita se expresaron de dos formas. Por un lado, haciendo la medida ponderada de 100 puntos se obtuvo el poder reflectante medio, dado en porcentaje. Por otro lado se representaron los valores en un histograma de reflectividad o reflectograma, el cual indico la distribución de la frecuencia de la reflectividad informando sobre la homogeneidad del rango del carbón. Para la Ro también fue necesario sintetizar la información en tablas.

Una vez organizadas las tablas con los parámetros a correlacionar se exportan los valores al software SPSS donde se efectúa los procesos requeridos automáticamente y arroja una matriz con valores de correlación.

Lo que se buscó con los resultados del análisis de elementos traza, es establecer comparaciones de las concentraciones en porcentaje de arsénico y plomo, en carbones colombianos, con relación a valores promedio a nivel mundial y de la corteza terrestre de estos elementos considerados altamente contaminantes.

12. Conclusiones (véase *pág. 94*) y elaboración de informe final.

7. ANÁLISIS Y RESULTADOS

7.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Se realizaron análisis próximos completos a las muestras, evaluando la variabilidad en los contenidos de: humedad residual (Hr), cenizas (Cz), materia volátil (Mv), azufre (S) y poder calorífico (Pc). Los resultados se relacionan en la **Tabla 7.1**. De acuerdo a los resultados se observó una amplia variabilidad en los municipios. Por ejemplo, Guachetá tiene el mayor contenido en cenizas con un 12,78%, seguido de Paipa (10,74%) y Cucunubá (10,38%), el resto de municipios tiene contenidos menores al 10%. Los municipios de Guachetá, La Uvita y Tausa tienen los menores contenidos de azufre con 0,94, 0,79 y 0,70 % respectivamente, en los demás municipios es mayor al 1% hasta alcanzar un máximo valor en Sogamoso con 2,18 %. La materia volátil mayor al 25% se encuentra en los municipios de Cucunubá (33,16%), Tausa (30,93%), Paipa (38,35%) y Sogamoso (36,41%). La humedad residual tiene el más alto valor en la zona de Paipa con 3,67% y el más bajo en Socha con 0,86%. Se resalta además, que las muestras tomadas en el municipio de La Uvita tienen el mayor poder calorífico, el cual corresponde a un valor de 8166,00 cal/g.

Tabla 7.1. Análisis próximos completos con valores promedio por municipio.

Municipio	Humedad residual (%) ASTM D3173	Cenizas (%) ASTM D3174	Materias volátiles (%) ASTM D3175	Carbono fijo (%) ASTM D3172	Azufre total (%) ASTM D4239	Poder calorífico (cal/g) ASTM D5865
<i>Cundinamarca</i>						
Cucunubá	1,32	10,38	33,16	55,14	1,25	7369,00
Guachetá	0,89	12,78	17,40	68,93	0,94	7419,67
Tausa	1,16	8,73	30,93	59,18	0,70	7630,50
<i>Boyacá</i>						
La Uvita	0,72	4,28	25,08	69,92	0,79	8166,00
Paipa	3,67	10,74	38,35	47,24	1,77	6817,40
Samacá	0,87	8,81	22,05	68,28	1,51	7769,00
Socha	0,86	7,86	24,83	66,45	1,06	7862,00
Sogamoso	2,68	7,22	36,41	53,69	2,18	7263,00

Fuente: Laboratorio de carbones de la Universidad Nacional sede Medellín, modificado por autores.

7.1.1 Clasificación del carbón

Los carbones se clasificaron por la norma ASTM D388-92 según la **Tabla 7.2**, donde se utilizaron solo tres parámetros de los análisis próximos completos, a los que se les hizo cambio de base según la norma, obteniendo: porcentajes de carbono fijo y materia volátil en base seca libre de material mineral (slmm) y poder calorífico (cal/g) en base húmeda libre de materia mineral (hlmm). Para hacer la clasificación, se utilizó el valor promedio, mostrado en la **Tabla 7.3**. En el análisis de los resultados, se encontró que en promedio y en base seca libre de materia mineral, Guachetá tiene el mayor contenido de carbono fijo con 80,47% y solo Guachetá y Samacá presentan los más bajos valores de materia volátil con 19,53 y 23,37% respectivamente. En base húmeda libre de materia mineral el municipio con el más alto valor de poder calorífico es Guachetá con 8484,54 cal/g.

Tabla 7.2. Clasificación de carbones, norma ASTM D388-92.

Clase	Grupo	Carbono fijo (%) slmm (*)		Materia volátil (%) slmm(*)		Poder calorífico (cal/g) hlmm (**)	
Antracítico	1. Meta-antracita (MA)	98		2			
	2. Antracita (A)	92	98	2	8		
Bituminoso	1. Bituminoso bajo volátil (BBV)	78	86	14	22		
	2. Bituminoso medio volátil (BMV)	69	78	22	31		
	3. Bituminoso alto volátil A (BAVA)	69	31			7780	
	4. Bituminoso alto volátil B (BAVB)					7220	7780
Sub-Bituminoso	1. Sub-bituminoso A (SBA)					5830	6380
	2. Sub-bituminoso B (SBB)					5280	5830
Lignito	1. Lignito A (LA)					3500	4610
	2. Lignito B (LB)						3500

(*) Base seca libre de material mineral.

(**) Base húmeda libre de materia mineral: se refiere a la humedad que contiene el carbón como integrante natural, pero no incluye agua visible sobre la superficie del carbón.

Nota: Carbones en carbono fijo slmm \geq 69% y/o materia volátil slmm \leq 31% se clasifican de acuerdo con el estos parámetros, sin tener en cuenta el poder calorífico.

Fuente: Efraín N., 2003.

Los carbones tanto en Cundinamarca como en Boyacá, se clasificaron como bituminosos. En Cundinamarca solo se tienen dos clases: bituminoso bajo volátil (BBV) y bituminoso alto volátil A (BAVA), mientras que en Boyacá los rangos varían de: bituminoso medio volátil (BMV) hasta bituminoso alto volátil B (BAVB). Paipa presenta los carbones de más bajo rango de todo el estudio (BAVB). Por otro parte, Guachetá sugiere los de más alto rango (BBV) con respecto a los otros municipios.

Los carbones ubicados de mayor a menor rango son:

- BBV: Bituminoso Bajo Volátil – Guachetá.
- BMV: Bituminoso Medio Volátil – La Uvita, Samacá, Socha.
- BAVA: Bituminoso Alto Volátil A – Cucunubá, Tausa, Sogamoso.
- BAVB: Bituminoso Alto Volátil B – Paipa.

Tabla 7.3. Clasificación de carbones por municipio de acuerdo a la norma ASTM D388-92.

Municipio	Carbono fijo slmm (%)			Materia volátil slmm (%)			Poder calorífico hlmm (cal/g)			Clasifi- cación ASTM
	Máx	Mín	Prom	Máx	Mín	Prom	Máx	Mín	Prom	
Cundinamarca										
Cucunubá	63,32	63,32	63,32	36,68	36,68	36,68	8165,78	8165,78	8165,78	BAVA
Guachetá	83,94	75,07	80,47	24,93	16,06	19,53	8586,58	8317,61	8484,54	BBV
Tausa	67,45	65,27	66,36	34,73	32,55	33,64	8366,90	8334,30	8350,60	BAVA
Boyacá										
La Uvita	74,73	73,15	74,08	26,85	25,27	25,92	8589,89	8347,42	8482,35	BMV
Paipa	58,51	49,74	55,99	50,26	41,49	44,01	7874,03	6401,58	7503,11	BAVB
Samacá	79,50	73,77	76,63	26,23	20,50	23,37	8557,57	8294,68	8426,12	BMV
Socha	75,63	70,97	73,60	29,03	24,37	26,40	8541,23	8373,56	8479,02	BMV
Sogamoso	60,41	60,41	60,41	39,59	39,59	39,59	7659,41	7559,41	7659,41	BAVA

BBV: Bituminoso Bajo Volátil; BMV: Bituminoso Medio Volátil; BAVA: Bituminoso medio volátil A; BAVB: Bituminoso Alto Volátil B.

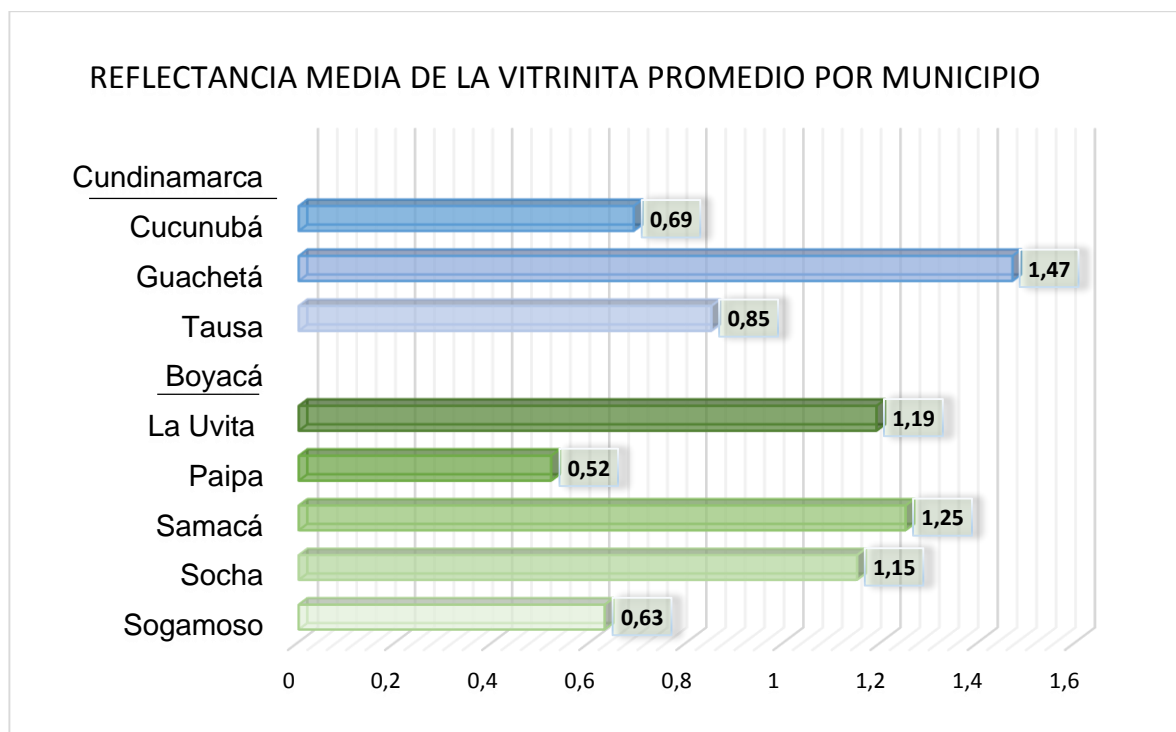
Fuente: autores.

7.2 CARACTERIZACIÓN PETROGRÁFICA

7.2.1 Reflectancia de la vitrinita, Ro%

Los promedios de reflectancia media de la vitrinita por municipio, se exponen en la **Figura 7.1**, donde se observa que los carbones del municipio de Guachetá presentan una reflectancia alta con un valor promedio de 1,47, mientras que los municipios de Sogamoso y Paipa, presentan la reflectancia promedio más baja con valores de 0,63 y 0,52 respectivamente. Podría decirse, que los valores de Ro% de los carbones de Cundinamarca, están ligeramente por encima de los de Boyacá.

Figura 7.1. Reflectancia media de la vitrinita promedio por municipios.



Fuente: autores.

7.2.1.1 Rango del carbón

Con los resultados de la reflectancia media de la vitrinita, se clasificaron los carbones por rango de acuerdo al grado de madurez termal; siendo esta clasificación la más confiable y la aceptada en el presente trabajo.

En la **Tabla 7.4** La clasificación de carbones propuesta por el INGEOMINAS, plantea que los mayores valores de Ro% pertenecen a carbones de mayor grado de carbonificación.

Los carbones tanto en Cundinamarca como en Boyacá, se clasificaron dentro de bituminosos, así como lo muestra la **Tabla 7.5**. En Cundinamarca todos los carbones tiene rango diferente: bituminoso medio volátil A (BMVA), bituminoso alto volátil A (BAVA) y bituminoso alto volátil C (BAVC). En Boyacá por el contrario, se presentan solo dos rangos de carbón: bituminoso medio volátil B (BMVB) y bituminoso alto volátil C (BAVC).

Según la clasificación, Guachetá se muestra como el municipio de mayor grado de carbonificación, con carbones BMVA; mientras que los municipios de Cucunubá, Paipa y Sogamoso evidencian carbones de más bajo rango, BAVC, respecto a los otros municipios. Los rangos encontrados en los carbones de mayor a menor grado son:

- BMVA: Bituminoso Medio Volátil A – Guachetá, Tausa.
- BMVB. Bituminoso Medio Volátil B – La Uvita, Samacá, Socha.
- BAVC: Bituminoso Alto Volátil C – Cucunubá, Paipa, Sogamoso.

Tabla 7.4. Clasificación de carbones propuesta por INGEOMINAS de acuerdo a la reflectancia media de la vitrinita, Ro%.

Ro %	Denominación Del Carbón
> 2.8	Antracítico
> 2.2 - 2.8	Semi - Antracítico
> 1.7 - 2.2	Bituminoso Bajo Volátil
> 1.4 - 1.7	Bituminoso Medio Volátil A
> 1.1 - 1.4	Bituminoso Medio Volátil B
> 0.8 - 1.1	Bituminoso Alto Volátil A
> 0.7 - 0.8	Bituminoso Alto Volátil B
> 0.5 - 0.7	Bituminoso Alto Volátil C
> 0.4 - 0.5	Sub - Bituminoso
> 0.3 - 0.4	Lignítico

Fuente: Báez Rodríguez, 2003.

Tabla 7.5. Clasificación de carbones por municipio según la clasificación propuesta por INGEOMINAS.

Municipio	Máx.	Ro %		Media	Clasificación INGEOMINAS	
		Mín.				
Cundinamarca						
Cucunubá	0,69	0,69	0,69	BAVC	Bituminoso alto volátil C	
Guachetá	1,67	1,15	1,47	BMVA	Bituminoso medio volátil A	
Tausa	0,86	0,84	0,85	BAVA	Bituminoso alto volátil A	
Boyacá						
La Uvita	1,24	1,12	1,19	BMVB	Bituminoso medio volátil B	
Paipa	0,63	0,40	0,52	BAVC	Bituminoso alto volátil C	
Samacá	1,37	1,12	1,25	BMVB	Bituminoso medio volátil B	
Socha	1,21	1,09	1,15	BMVB	Bituminoso medio volátil B	
Sogamoso	0,63	0,63	0,63	BAVC	Bituminoso alto volátil C	

Fuente: autores.

7.2.2 Grupos macerales / Macerales

En general, los carbones son ricos en vitrinitas e inertinitas y relativamente pobres en liptinitas, con materia mineral variable. En la **Tabla 7.6** se resumen los valores de los grupos macerales por cada municipio.

Tabla 7.6. Grupos macerales en carbones de Boyacá y Cundinamarca.

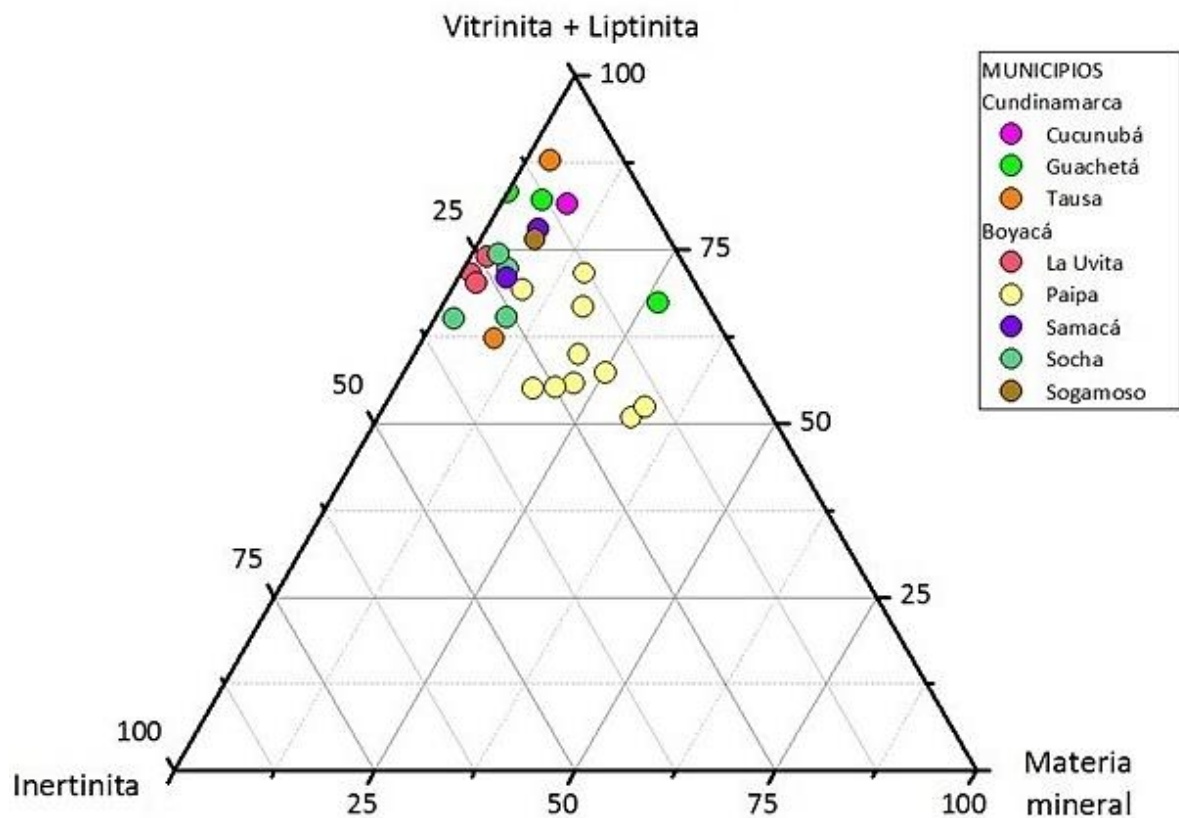
Municipio	Grupos Macerales											
	Vitrinita (%)			Inertinita (%)			Liptinita (%)			Materia Mineral (%)		
	Mín	Máx	Prom	Mín	Máx	Prom	Mín	Máx	Prom	Mín	Máx	Prom
<i>Cundinamarca</i>												
Cucunubá	71	71	71	15	15	15	5	5	5	8	8	8
Guachetá	37	83	68	11	17	14	0	3	1	0	49	18
Tausa	60	73	67	16	29	23	2	2	2	8	9	9
<i>Boyacá</i>												
La Uvita	70	74	71	24	27	26	0	1	1	1	3	2
Paipa	44	64	52	13	28	20	5	12	8	9	33	21
Samacá	71	78	74	16	23	19	0	0	0	6	6	6
Socha	57	73	66	22	33	27	0	1	1	2	12	6
Sogamoso	71	71	71	17	17	17	6	6	6	7	7	7

Fuente: autores.

La **Figura 7.2** permite establecer en general, la vitrinita es el grupo maceral preponderante y alcanza hasta un 50% con carbones del municipio de Paipa, también se observa menos del 30% de inertinitas y solo los carbones de más bajo

rango, como el de Paipa, tienen un poco más del 25% de materia mineral, evidenciando el carbón de mayor variación; curiosamente Guachetá exhibe estas mismas características, pero puede ser una muestra contaminada ya que es el carbón de más alto rango encontrado en el estudio y las otras dos muestras de este mismo municipio, evidencia bajo contenido mineral. Esta gráfica además, indica el dominio que tiene el grupo vitrinita sobre los otros macerales y a su vez el dominio del grupo inertinita por encima del grupo liptinita y la materia mineral.

Figura 7.2. Diagrama ternario de la tendencia de los grupos macerales y materia mineral por municipio.



Fuente: autores.

Grupo maceral vitrinita

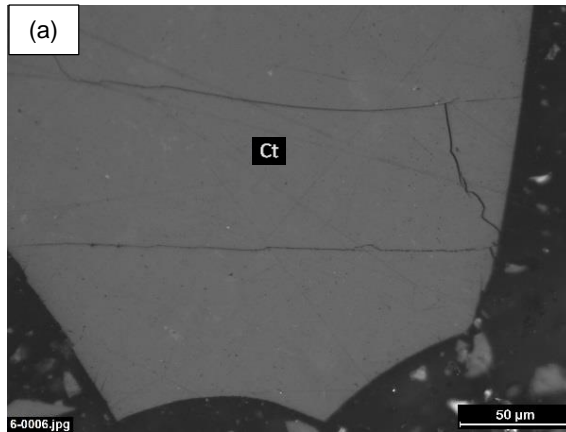
Este estudio petrográfico revela que los carbones de la Cuenca Cundi-Boyacense son ricos en vitrinita con valores promedio de hasta 74% como en Samacá. Los macerales registrados de este grupo se muestran en la **Figura 7.3**. La mayoría de los macerales presentan un color gris medio, solo en carbones de más alto rango se van tornado un poco más claros y en los de bajo rango más oscuros. Los macerales que más abundan son la colotelinita y colodetrinita (Figura 7.3 a, b).

La colotelinita es uno de los macerales más fáciles de identificar y sobre el cual se mide la reflectancia media de la vitrinita, se presenta como una masa homogénea con superficie limpia de color gris medio, donde no se reconocen paredes celulares o tejido alguno, en carbones de muy alto rango se puede llegar a confundir con la semifusinita, y cuando en el mismo grano hay presencia de pirita, el tono oscurece un poco en comparación con el resto de granos. La colodetrinita se encuentra como una superficie de color gris medio, similar a la colotelinita, en la que no se observa una secuencia del tejido y además, están inmersos diferentes macerales de variada forma y reflectancia, hasta el punto de que no se logran identificar algunos. Otros macerales como corpogelinita, gelinita y vitrodetrinita se presentan en menor proporción (Figura 7.3 c, d, e).

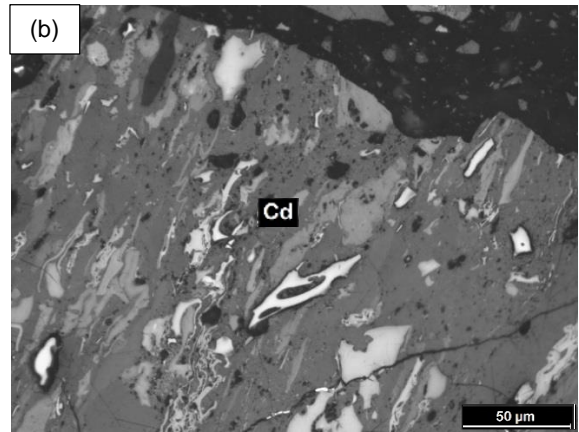
La corpogelinita se identifica fácilmente por su forma ovalada elongada o en algunos casos anular y por el color gris levemente más oscuro que su entorno, su tamaño es variado y aparecen relleno huecos o cavidades (*Figura 7.3 d1*), o como cuerpos aislados si el tejido de alojamiento ha sido destruido (*Figura 7.3 d2*). La gelinita rellena los lúmenes de otros macerales, como en el caso de fusinitas, semifusinitas y esclerotinitas (funginitas), su relleno es compacto y homogéneo, sin estructura, regularmente de forma ovalada, aunque en realidad depende de la estructura a la cual está relleno. La vitrodetrinita son trozos de vitrinita con forma variada, por lo general redondeados o ligeramente elongados y menores a 10 micras, su color varía igual que la colotelinita y habitualmente, están envueltos en fragmentos de otros macerales, por eso, es más fácil encontrarlos en colodetrinitas.

Figura 7.3. Microfotografías de los macerales del grupo vitrinita identificados en las muestras de estudio (probeta pulida, aceite de inmersión, luz blanca reflejada, 50

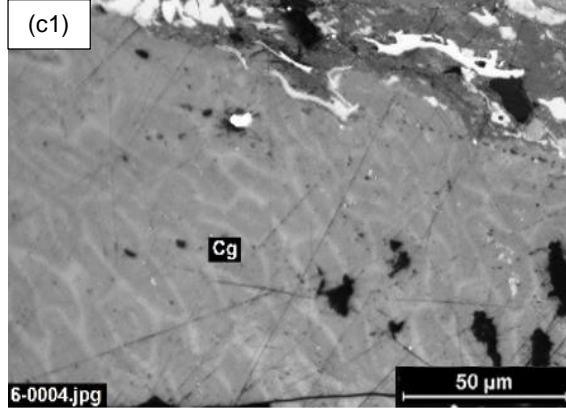
X). (a) Ct: colotelinita. (b) Cd: colodetrinita. (c1) Cg: corpogelinita relleno de tejido. (c2) Cg: corpogelinita en cuerpos aislados. (d) Ge: gelinita. (e) Vd: vitrodetrinita.



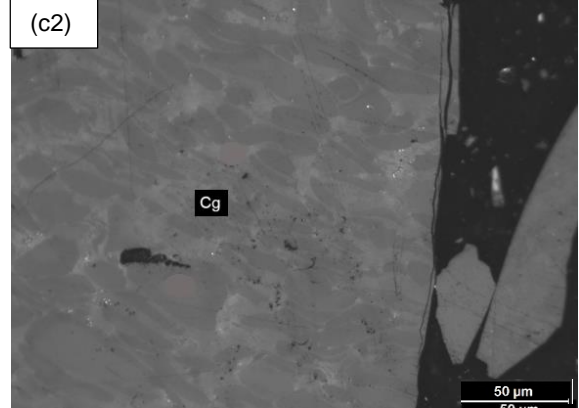
Muestra PUC069-016, Socha.



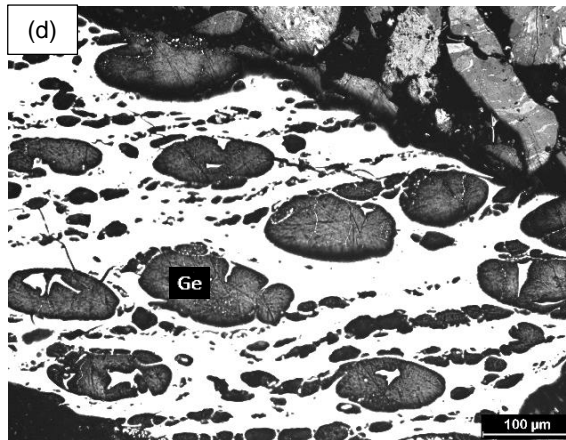
Muestra PUC069-011, Socha.



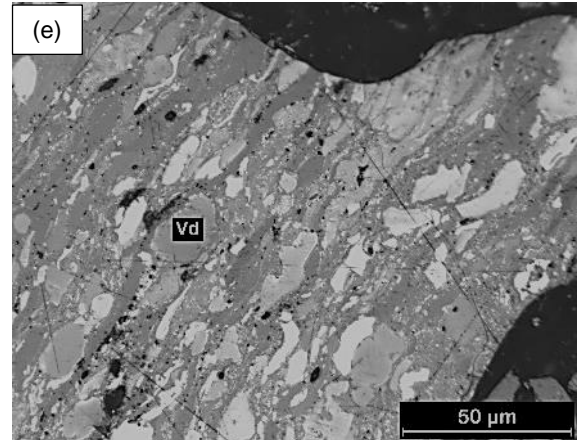
Muestra PUC069-006, Socha.



Muestra PUC069-014, Tausa.



Muestra PUC069-006, Socha (20x).



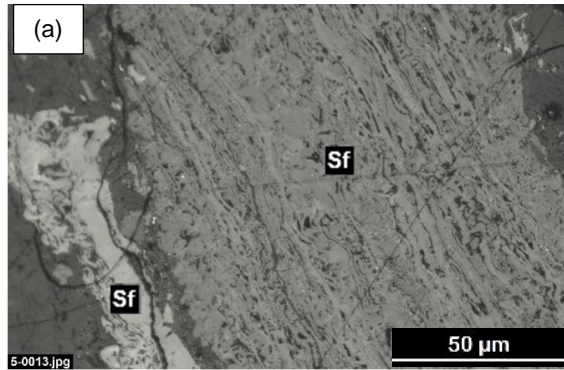
Muestra PUC069-005, Socha.

Fuente: autores.
Grupo maceral inertinita

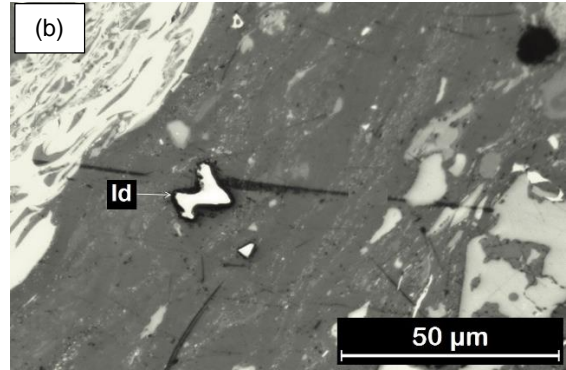
Es el segundo grupo maceral más abundante, con valores promedio que van desde 14% en Guachetá y 27% en Socha. Se registraron más macerales que en el grupo de la vitrinita los cuales se muestran en la **Figura 7.4**. Los macerales de este grupo en general se identifican por una alta reflectancia y formas variadas, en orden de abundancia promedio están semifusinita, inertodetrinita, fusinita, macrinita, micrinita, secretinita y funginita. La semifusinita tiene reflectancia intermedia entre fusinita y vitrinita, la estructura celular de los tejidos es menos preservada que el maceral fusinita donde las paredes suelen estar deformadas y las cavidades cerradas o aplastadas, en ocasiones la semifusinita parece formar una masa casi homogénea, pero se reconoce por la reflectancia (*Figura 7.4 a*). La inertodetrinita son fragmentos de inertinita, principalmente fusinita, semifusinita, funginita y macrinita, de alta reflectancia y alto relieve, no presenta estructura y su forma es variada, comúnmente fragmentos angulares, la inertodetrinita se diferencia de la macrinita por un tamaño menor a 10 micras (*Figura 7.4 b*). Un maceral considerando importante dentro de la inertinita, es la fusinita se reconoce porque es altamente reflectante, respecto a los otros macerales es el que presenta la mayor reflectancia, tiene un color blanco y en algunos casos blanco amarillento, con estructura vegetal bien preservada y sus lúmenes generalmente están rellenos de gelinita o exudatinita (macerales del grupo liptinita), (*Figura 7.4 c1, c2*). La macrinita se presenta como cuerpos amorfos de forma irregular, homogéneos compactos, sin estructura y de alta reflectancia con color blanco a gris claro, se considera macrinita cuando los fragmentos tienen un tamaño mayor a 10 micras (*Figura 7.4 d*). La micrinita se observa como partículas de inertinita muy finas, granuladas, con tamaños no mayores a 2 micras y de alta reflectancia, característicamente forma capas similares a ríos que discurren donde ya se ha degradado algún tejido (*Figura 7.4 e*). La secretinita se muestra en formas redondeadas u ovaladas (*Figura 7.4 f1*), esporádicamente muestra fisuras resultante de la desecación de las secreciones celulares que la forman (*Figura 7.4 f2*), sin estructura celular, de alta a media reflectancia, color blanco a gris claro, se diferencia de la corpogelinita por su reflectancia. El último maceral es la funginita donde se preservan las partes resistentes de los hongos formando cuerpos ovoides, se distinguen dos clases principalmente: esclerocios (formas redondeadas multicelulares) (*Figura 7.4 g1*) y esporas (cuerpos individuales con núcleo) (*Figura 7.4 g2*), en cualquiera de las dos clases, se presenta con alta reflectancia y también de color gris claro.

Figura 7.4. Microfotografías de los macerales del grupo inertinita identificados en las muestras de estudio (probeta pulida, aceite de inmersión, luz blanca reflejada, 50 X). (a) Sf: semifusinita. (b) Id: inertodetrinita. (c1) F: fusinita. (c2) F: fusinita

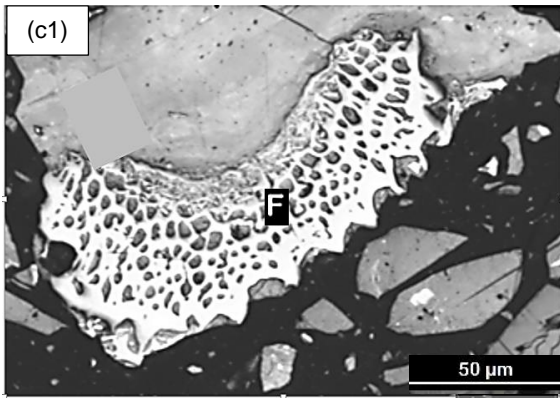
rellena de exudatinita. (d) Ma: macrinita. (e) Mi: micrinita. (f1) Se: secretinita ovalada. (f1) Se: secretinita con fisuras. (g1) Fg: funginita tipo esclerocio. (g2) Fg: funginita tipo espora.



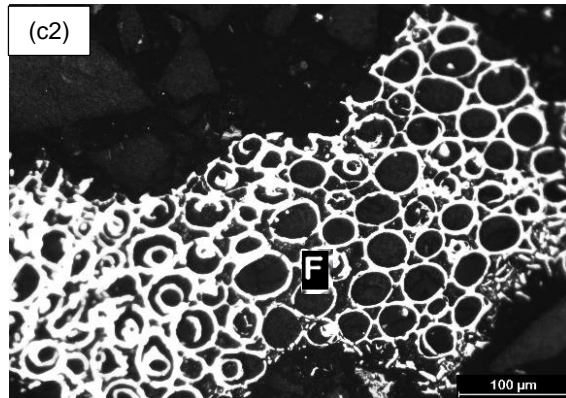
Muestra PUC069-005, Socha.



Muestra PUC069-002, La Uvita



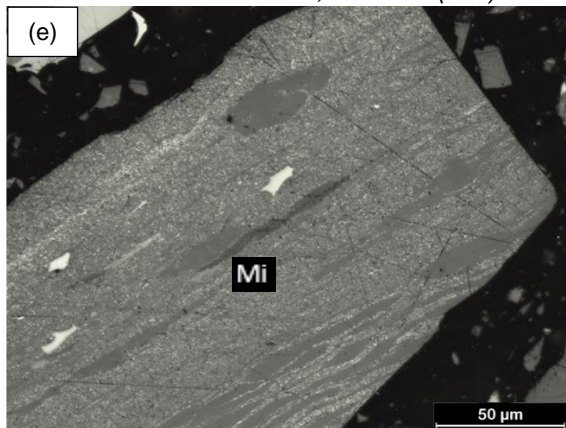
Muestra PUC069-001, La Uvita.



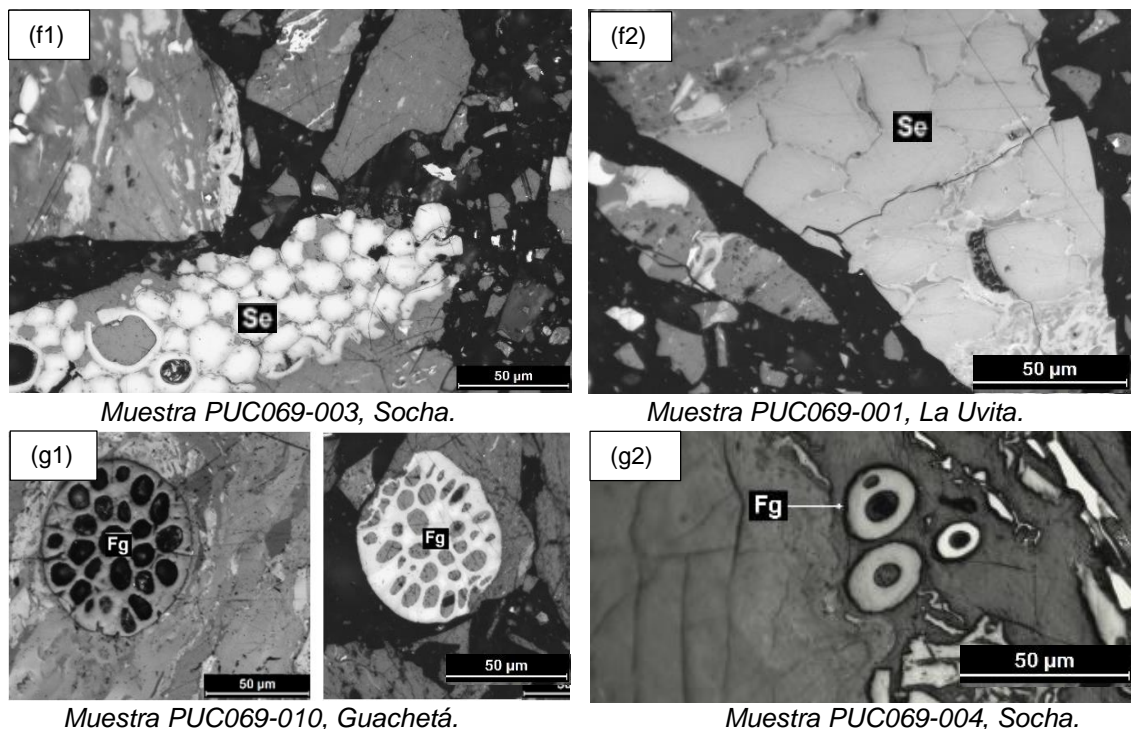
Muestra PUC069-008, Samacá (20x).



Muestra PUC069-006, Socha.



Muestra PUC069- 002, La Uvita.



Fuente: autores.

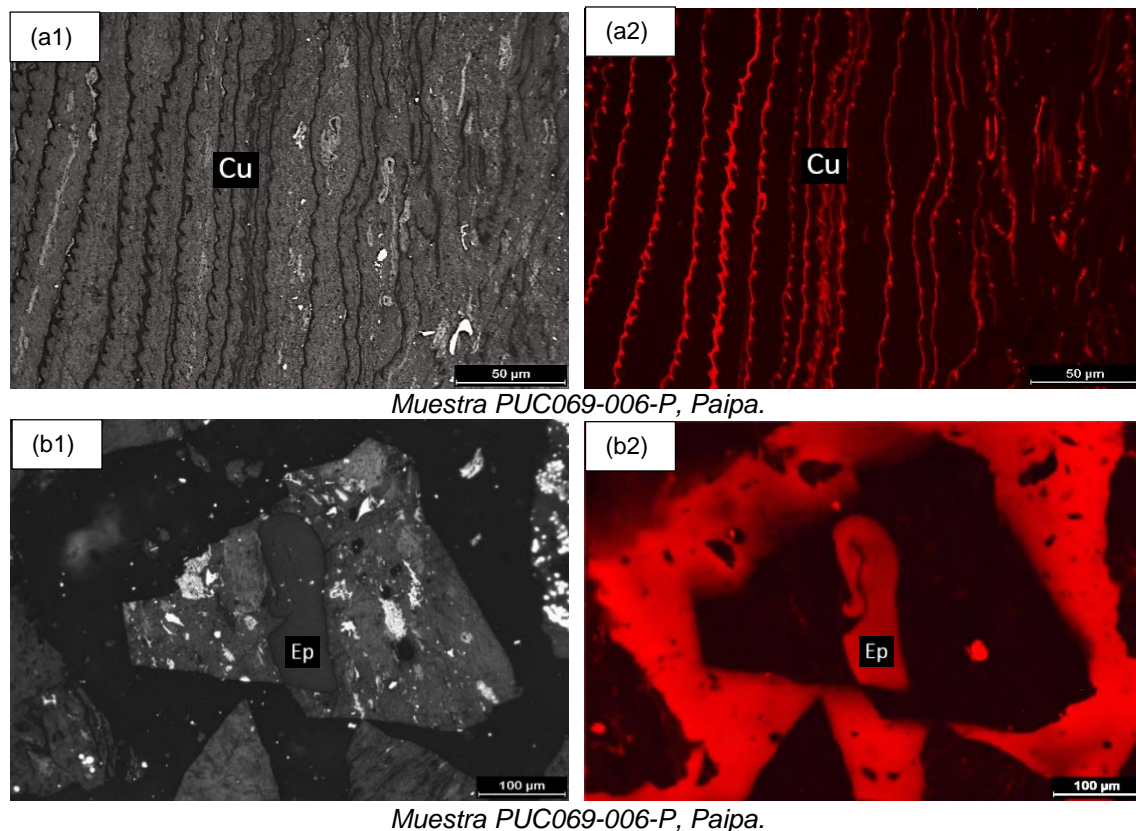
Grupo maceral liptinita

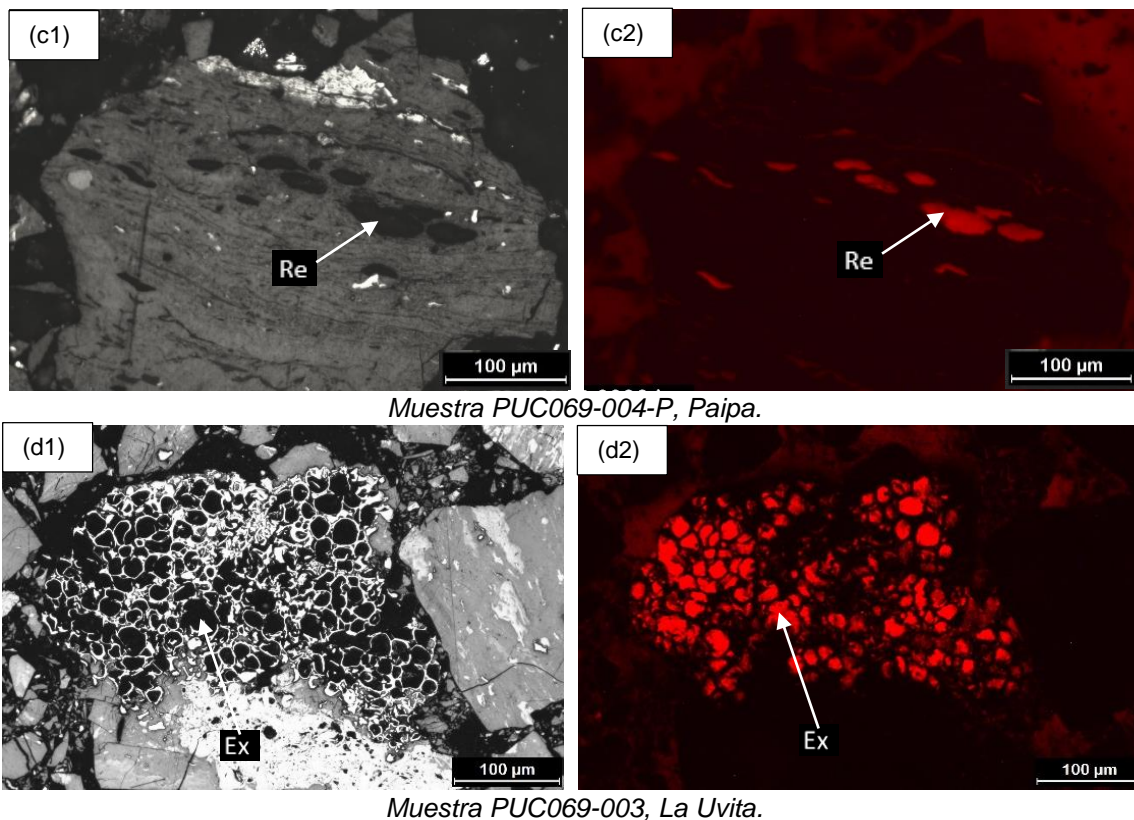
Es el grupo maceral menos abundante de los tres, aunque hay contenidos que alcanzan hasta un 8% como en Paipa, también se registraron altos contenidos en Sogamoso y Cucunubá con 6 y 5% respectivamente, en los demás municipios varía entre 0 y 2%. Los macerales encontrados se observan en la **Figura 7.5**. Una de las principales características de este grupo maceral es la baja reflectancia, donde el color puede variar de gris oscuro a negro, además presenta propiedades fluorescentes. El maceral predominante en promedio es la cutinita tiene muy baja reflectancia y su color es de gris muy oscuro a negro (*Figura 7.5 a1*), aunque en carbones de más alto rango su reflectancia puede confundirse con la de la vitrinita, luce un fuerte color bajo luz fluorescente (*Figura 7.5 a2*), se observa alargada y con grosor variable, generalmente delgada alcanzando grandes extensiones en los granos de carbón, con forma dentada en uno de sus bordes y leves o marcados repliegues, pero bien conservados.

Otros macerales presentes son esporinita, resinita y exudatinita. La esporinita se presenta como cuerpos individuales de tamaño variable, bien preservados, normalmente comprimidos y cerrados, se distinguen dos tipos: megaesporas (paredes gruesas) (*Figura 7.5 b1*) y microesporas (paredes delgadas), como

característica especial presenta una línea más clara hacia el centro que a veces se hace difícil de distinguir y se puede llegar a confundir con la resina, para eso hay que ponerla bajo luz fluorescente donde se observa claramente su estructura (Figura 7.5 b2). La resinita son cuerpos homogéneos sin estructura visible más o menos circulares, ovoides y/o elongados de baja reflectancia, se pueden encontrar aislados o eventualmente relleno de cavidades, su color varía de gris pardo a gris oscuro (Figura 7.5 c1). y la mejor forma de identificarlo, sobretodo en carbones de alto rango, es bajo luz fluorescente (Figura 7.5 c2). La exudatinita se presenta relleno de cavidades o lúmenes, principalmente en fusinitas y funginitas, tiene reflectancia baja, es de color negro con forma y tamaño variable, determinado por la estructura que lo contiene (Figura 7.5 d1), para tener seguridad en su identificación, es mejor someterlo bajo luz fluorescente (Figura 7.5 d2).

Figura 7.5. Microfotografías de los macerales del grupo liptinita identificados en las muestras de estudio (probeta pulida, aceite de inmersión, 50 X). (a1) Cu: cutinita en luz blanca reflejada. (a2) Cu: cutinita en luz fluorescente. (b1) Ep: esporinita en luz blanca reflejada. (b2) Ep: esporinita en luz fluorescente. (c1) Re: resinita en luz blanca reflejada. (c2) Re: resinita en luz fluorescente. (d1) Ex: exudatinita en luz blanca reflejada. (d2) Ex: exudatinita en luz fluorescente.





Fuente: autores.

Materia mineral

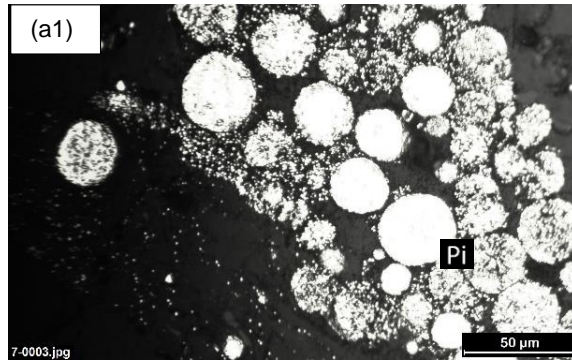
La materia mineral de la cuenca Cundi-Boyacense varía desde un 2% en La Uvita hasta un 21% en Paipa, donde en promedio, Cundinamarca presenta más alto contenido de materia mineral que Boyacá. El contenido de arcillas es alto en ambos departamentos pero preferencialmente en Cundinamarca con 11% aproximadamente; Boyacá por su parte, tiene más altos valores de pirita que Cundinamarca con aproximadamente 0,55%. En general, las arcillas son el material mineral más abundante en los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense con un porcentaje promedio de 8%, seguido de la pirita con 0,5% y óxidos con 0,4% aproximadamente.

Los minerales presentes en el carbón requieren de análisis más especializados para su determinación, ya que los únicos minerales que se pueden llegar a reconocer con cierto grado de certeza en petrografía microscópica con aumento de 50x, son carbonatos, sulfuros, arcillas, sílice y óxidos de hierro. En este estudio, se identifican pirita, arcillas y óxidos como lo muestra la **Figura 7.6**.

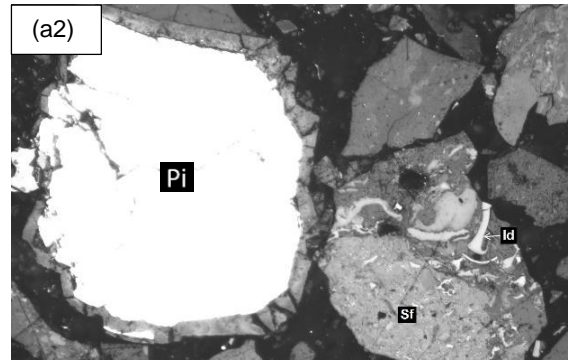
La pirita hace parte del grupo de minerales de sulfuros, es reconocible fácilmente porque de todos los componentes del carbón es el más reflectante incluso por encima de la fusinita, es similar a un destello de luz y los macerales más cercanos suelen oscurecerse tenuemente respecto a su reflectancia normal, se presenta en dos variedades: framboidal (*Figura 7.6 a1*) y masiva (*Figura 7.6 a2*). La pirita botroidal, comúnmente se compone de granos disseminados de pirita que pueden formar cúmulos radiales y la versión de pirita masiva, es una masa homogénea amorfa con variación en su tonalidad blanca amarillenta.

Las arcillas se ven como acumulaciones de color gris oscuro a negro y dispersas, ocasionalmente rellenan cavidades y es posible confundirlas con otro tipo de materia mineral, incluso con sílice, por eso se hace necesario desarrollar otro tipo de estudio más detallado (*Figura 7.6 b*). Los óxidos por lo general, se encuentran en masas heterogéneas compuestas de restos de óxidos de hierro, donde su coloración entre café y naranja es distintiva, la presencia de pirita se asocia a esta tipo de materia mineral (*Figura 7.6 c*).

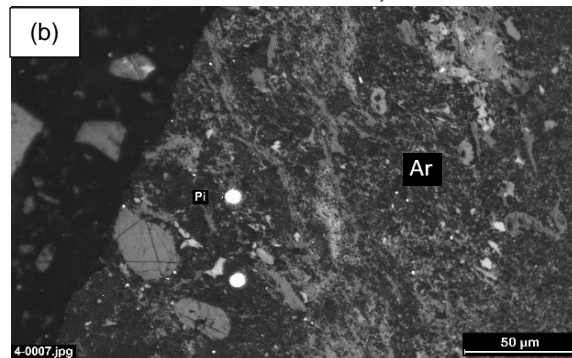
Figura 7.6. Microfotografías de la materia mineral identificada en las muestras de estudio (probeta pulida, aceite de inmersión, luz blanca reflejada, 50 X). (a1) Pi: pirita framboidal. Sf: semifusinita. (a2) Pi: pirita masiva. (b) Ar: arcillas. (c) Ox: óxidos.



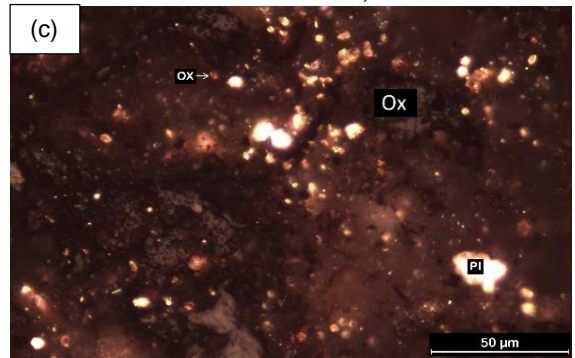
Muestra PUC069-007, Socha.



Muestra PUC069-005, Socha.



Muestra PUC069-004, Socha.



Muestra PUC069-005, Socha.

Fuente: autores.

7.2.3 Grupos microlitotipos / Microlitotipos

El resumen de los grupos microlitotipos por municipio se encuentra en la **Tabla 7.7**, donde se observa en general, una gran variabilidad en los valores promedios de los diferentes grupos microlitotipos de las muestras en estudio. En todos los municipios, imperan los microlitotipos del grupo monomaceral, seguidos por el grupo bimaceral. A saber los grupos microlitotipos son monomaceral, bimaceral, trimaceral y carbomineritas.

De este análisis petrográfico donde se observan las asociaciones de macerales, se encontró que el grupo microlitotipo monomaceral en el departamento de Boyacá varía en promedio entre 38% y 64% en los municipios de Paipa y Samacá, respectivamente. En Cundinamarca los valores fluctúan entre 41% en Tausa y 53% en Cucunubá y Guachetá. El microlitotipo dominante promedio es la vitrita con un 40%, seguido de la inertinita con 8%.

Los mayores porcentajes por departamento del grupo microlitotipo bimaceral están en los municipios de La Uvita y Socha con un 33% y Cucunubá con un 33%. Los porcentajes más bajos de este grupo por departamento se encuentran en los municipios de Samacá con 25% y en Guachetá con 18%. En promedio los mayores contenidos se encuentran en Boyacá. El microlitotipo con mayor contenido promedio en ambos departamentos es vitrinertita V con un 16%, seguido por clarita V con 6%.

El máximo valor que alcanza el grupo microlitotipo trimaceral es 8% en el municipio de Sogamoso en el departamento de Boyacá, y los municipios de Guachetá, La Uvita y Samacá registraron contenidos del 0%. El microlitotipo con el más alto valor promedio es la trimacerita V con un 2%.

El contenido de carbomineritas varía de acuerdo al contenido de materia mineral. Los más altos valores los registran los municipios de Tausa con 33% y Guachetá y Paipa con 28%. En promedio, Cundinamarca presenta los más altos valores. Los contenidos en general son 15% carbomineritas y 5% mineritas.

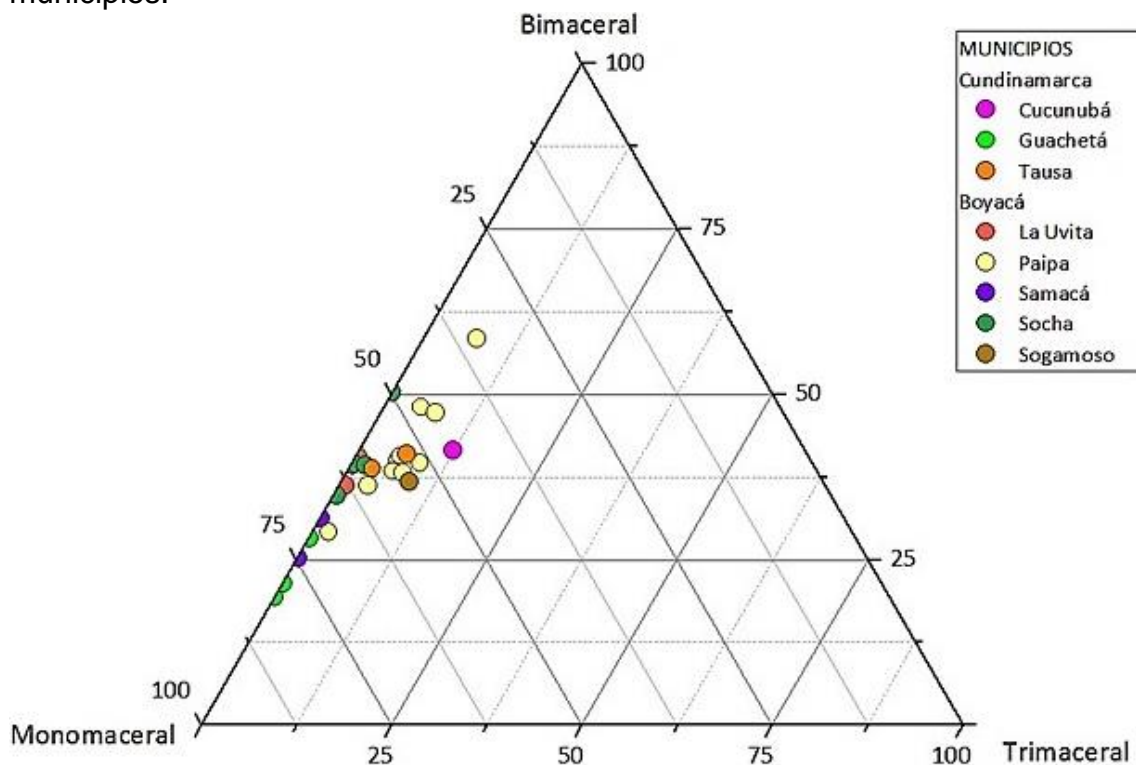
La **Figura 7.7** expone la relación entre los grupos microlitotipos (excluyendo minerales) de las 26 muestras del carbón en estudio. La tendencia más marcada la exhibe el grupo monomaceral con poco más del 75% donde el municipio de Guachetá encabeza la lista. El segundo grupo microlitotipo más abundante es el bimaceral con valores menores al 50%, aunque Paipa es el municipio con la mayor variabilidad y alcanza valores cercanos al 60%. Por último, está el grupo trimaceral con menos del 13% donde el máximo valor lo tiene el municipio de Cucunubá.

Tabla 7.7. Grupos microlitotipos en carbones de Boyacá y Cundinamarca.

Municipios	Microlitotipos											
	Monomaceral (%)			Bimaceral (%)			Trimaceral (%)			Carbominerita (%)		
	Mín	Máx	Prom	Mín	Máx	Prom	Mín	Máx	Prom	Mín	Máx	Prom
<i>Cundinamarca</i>												
Cucunubá	53	53	53	33	33	33	3	3	3	10	10	10
Guachetá	24	72	53	11	28	18	0	0	0	0	65	28
Tausa	36	45	41	19	30	24	2	2	2	23	44	33
<i>Boyacá</i>												
La Uvita	58	62	60	36	40	38	0	1	0	2	2	2
Paipa	25	47	38	17	42	30	1	7	4	13	43	28
Samacá	60	68	64	23	27	25	0	0	0	9	12	11
Socha	42	60	54	32	46	38	0	2	1	2	12	7
Sogamoso	46	46	46	31	31	31	8	8	8	16	16	16

Fuente: autores.

Figura 7.7. Diagrama ternario de la tendencia de los grupos microlitotipos por municipios.



Fuente: autores.

7.3 CARACTERIZACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA

Del análisis elemental realizado a las muestras descritas en la metodología (ver cap. 6.2), se extrajeron los elementos traza de interés para el proyecto: arsénico (As) y plomo (Pb). Los resultados de dichas concentraciones en partes por millón (ppm) se muestran en la **Tabla 7.8**, a partir de estas se estableció la media de cada elemento por departamento.

Tabla 7.8. Concentraciones de arsénico (As) y plomo (Pb) en carbones para algunos municipios del estudio.

Municipio	As (ppm)			Pb (ppm)		
	Máx.	Mín.	Prom.	Máx.	Mín.	Prom.
<i>Cundinamarca</i>						
Cucunubá	-	-	3,16	-	-	11,80
Guachetá	3,04	1,14	2,09	44,40	2,58	23,49
Tausa	-	-	-	-	-	9,56
Media			2,63			14,95
<i>Boyacá</i>						
La Uvita	-	-	4,90	-	-	4,90
Samacá	13,7	1,74	7,72	33,50	11,10	22,30
Socha	5,55	0,00	2,78	10,20	8,27	9,24
Sogamoso	-	-	14,80	-	-	8,53
Media			7,55			11,24

Nota: el guion (-) significa que existe un único valor porque se le hizo análisis a una sola muestra.

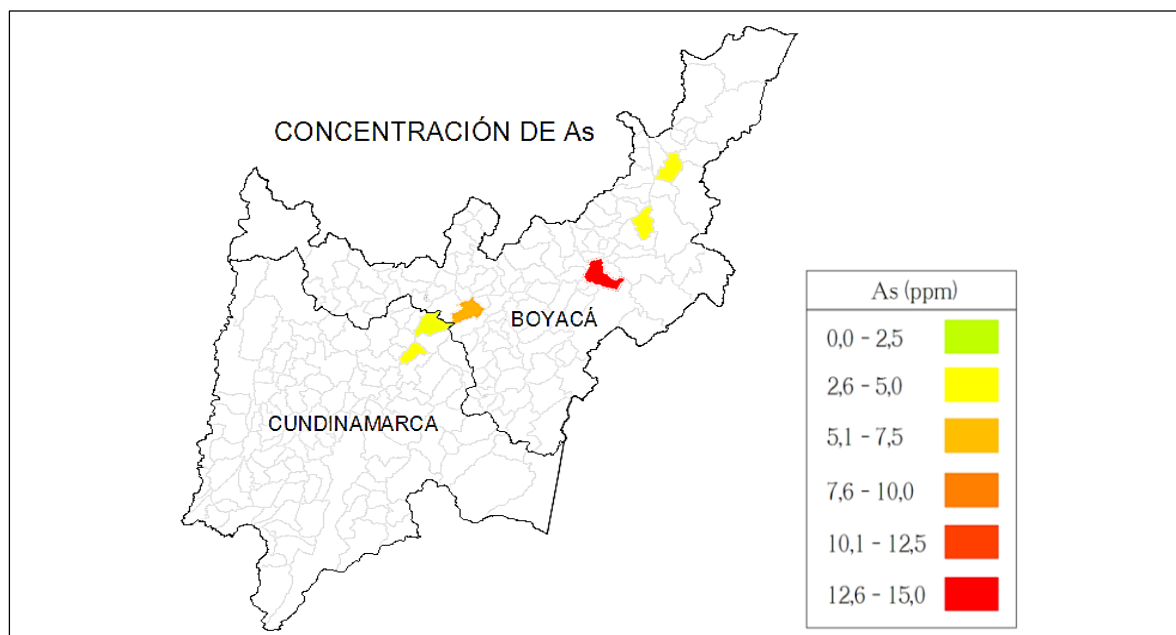
Fuente: Laboratorio del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados del Agua IMDEA-Agua, España.

De acuerdo a los resultados, en general hay variación de las concentraciones en los diferentes municipios. En promedio el municipio de Sogamoso muestra el mayor contenido de arsénico de todos los municipios con un 14,8 ppm, mientras que Guachetá presenta el menor contenido promedio con 2,09 ppm. El municipio que mayor variabilidad refleja es Samacá, con valores que van desde 1,74 ppm hasta 13,7 ppm. En Boyacá, la concentración media de arsénico es de 7,55 ppm, y es mayor que la concentración media de Cundinamarca de 2,63 ppm. En cuanto al contenido de plomo, el municipio de Guachetá en promedio refleja el valor más alto con 23,49 ppm, seguido por Samacá con 22,30 ppm, y la menor concentración promedio la registra el municipio de La Uvita con 4,9 ppm. El municipio que mayor variación tiene en sus concentraciones es Guachetá, con un rango entre 2,58 y 44,40 ppm. En Cundinamarca, la concentración media de

plomo es de 14,95 ppm, y es mayor que la concentración media de Boyacá de 11,24 ppm.

Para tener una mejor apreciación de las concentraciones de arsénico y plomo en los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense, se crearon rangos de variación de acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo. En la **Figura 7.8**, se muestra la distribución regional de arsénico en los departamentos de Boyacá y Cundinamarca. En un rango de 12,6 a 15 ppm se encuentra la mayor concentración de arsénico (14,8 ppm) que está localizada en la zona centro del departamento de Boyacá, en el municipio de Sogamoso. Al nororiente de Boyacá en los municipios de La Uvita y Socha, las concentraciones decrecen, ubicándolas en un rango de 2,6 a 5 ppm, donde también entra el municipio de Cundinamarca, Cucunubá (3,16 ppm). Al occidente de Boyacá, límites con el departamento de Cundinamarca; se presenta un cambio significativo en estos valores; donde la zona de Samacá (Boyacá) arroja datos entre 7,6 a 10 ppm (7,72 ppm) y Guachetá (Nororiente de Cundinamarca) valores inferiores a 2,5 ppm (2,09 ppm).

Figura 7.8. Distribución regional de arsénico en los departamentos de Boyacá y Cundinamarca.



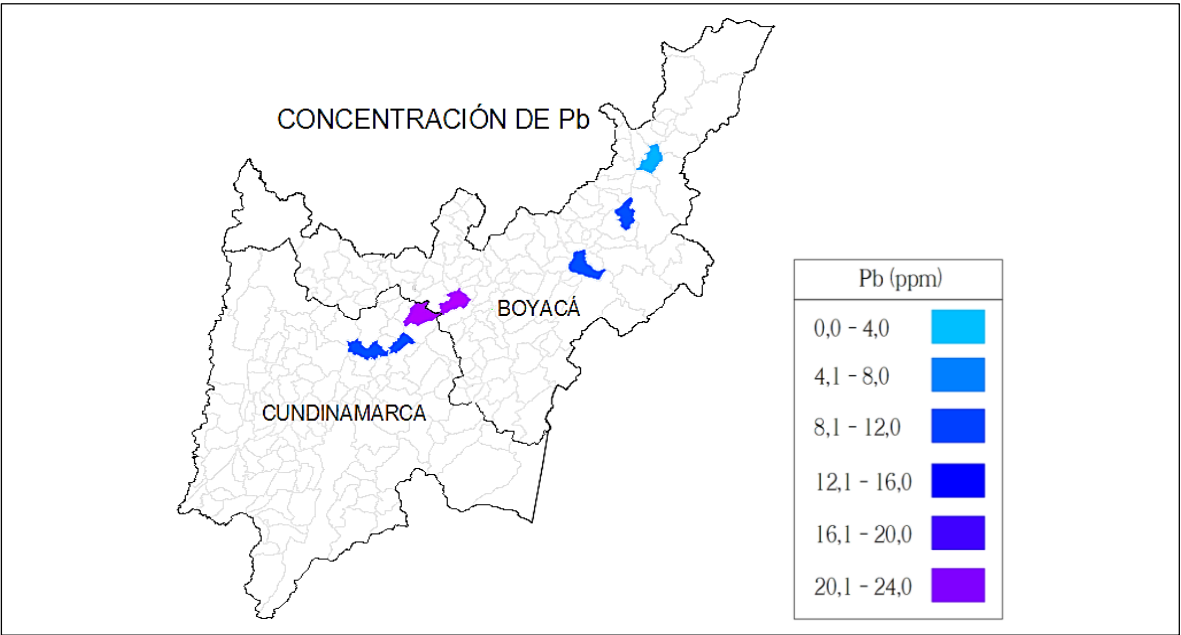
Fuente: autores.

Por otro lado, en la **Figura 7.9**, la distribución del plomo evidencia, que entre en las zonas de Samacá y Guachetá, límites entre Boyacá y Cundinamarca, se ubican los carbones con los contenidos más altos de plomo, en un rango de 20,1 a 24 ppm. Hacia el norte de Boyacá el carbón se va empobreciendo en este

elemento, y en el noreste de Cundinamarca, entre las zonas de Cucunubá y Tausa se mantiene el valor en un rango de 8,1 y 12,0 ppm.

De acuerdo al objetivo general del proyecto y conociendo que 10.000 ppm equivalen al 1%, la **Tabla 7.9** expone los resultados del cálculo del porcentaje de arsénico y plomo que hay en los carbones de la Cuenca Cundi-boyacense, a partir de la media de cada elemento por departamento.

Figura 7.9. Distribución regional de plomo en los departamentos de Boyacá y Cundinamarca.



Fuente: autores

Tabla 7.9. Porcentajes de arsénico (As) y plomo (Pb) en los carbones de Cundinamarca y Boyacá.

Departamento	As (%)		Pb (%)	
	Valor calculado	Valor aproximado	Valor calculado	Valor aproximado
Cundinamarca	$2,63 \times 10^{-4}$	0,00026	$14,95 \times 10^{-3}$	0,0015
Boyacá	$7,55 \times 10^{-4}$	0,00075	$11,24 \times 10^{-3}$	0,0011

Fuente: autores.

De la tabla anterior y sabiendo que $1\text{ppm} = 1\mu\text{g/g} = 1\text{mg/kg} = 1\text{g/Ton}$ (suponiendo esta última como medida), se puede inferir que aproximadamente hay 0,00026% (2,63 g) de arsénico en 1 tonelada de carbón de Cundinamarca. Este ejemplo, se sigue para los otros valores.

8. CORRELACIONES INTERPARAMÉTRICAS

Las concentraciones de elementos traza como arsénico (As) y plomo (Pb) en carbones de la Formación Guaduas de la zona Cundi-Boyacense varían lateralmente en toda la cuenca, esto provee una información valiosa en su caracterización y en la determinación de relaciones entre parámetros o correlaciones interparamétricas.

Las correlaciones interparamétricas ayudan a establecer la relación que hay entre dos o más variables, para este caso se halló la correlación que hay entre las concentraciones de As y Pb y las características fisicoquímicas y petrográficas propias de las muestras de carbón seleccionadas de la zona objeto de estudio. Como se definió en la metodología (ver *cap. 6.2*), el coeficiente de correlación utilizado fue el de Pearson, a continuación, se define la escala de correlación:

0,00 – 0,20	No hay correlación
0,21 – 0,40	Escasa correlación
0,41 – 0,60	Moderada correlación
0,61 – 0,80	Buena correlación
0,81 – 1,00	Muy buena correlación

8.1 PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS CON CONTENIDO DE As Y Pb

En la **Tabla 8.1** se muestran los resultados de las correlaciones interparamétricas entre los parámetros fisicoquímicos y el contenido de los elementos traza As y Pb de los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense.

Tabla 8.1. Coeficientes de correlación de Pearson de parámetros fisicoquímicos con contenido de arsénico (As) y plomo (Pb).

Parámetro	Pb	As
Humedad Residual	-0,15	0,59
Cenizas	0,82	-0,32
Materia Volátil	-0,22	0,59
Carbono Fijo	-0,52	-0,16
Azufre Total	0,54	0,79
Poder Calorífico	-0,76	0,14
As	0,03	1,00
Pb	1,00	

Fuente: autores.

De la anterior tabla se determinó que el contenido de Pb tiene alta correlación positiva con las cenizas y con la materia mineral presentando en ambos casos un coeficiente de 0,82, lo que concuerda con estudios realizados en carbones del Cerrejón (Morales & Carmona, 2007). Trabajos previos sostienen que muchos de los elementos traza como Co, Mn, Cd, Pb, As, Ni, Cu, Zn, dentro de estos el Pb, muestran correlaciones positivas con el contenido de cenizas, estableciendo una afinidad inorgánica (Sia & Abdullah, 2011; Saha et al., 2016). Por otro lado, en este trabajo el As no presenta relación alguna con el contenido de cenizas, su coeficiente de correlación es de -0,32.

Existe buena correlación negativa entre el Pb y el poder calorífico representada por un índice de -0,76, este coeficiente indica que el aumento de Pb se da por una disminución del poder calorífico sugiriendo la probabilidad de encontrar más plomo en carbones de menor rango. En este estudio es coincidencia este comportamiento, porque el Pb no va desapareciendo con el rango debido a que la temperatura de volatilización del plomo (1749°C) (Strugała-Wilczek y Stańczyk, 2015) es mucho mayor a la del proceso de carbonificación, que en carbones bituminosos como los de este estudio, es de aproximadamente 100 a 170°C y para antracitas de 170 a 250°C (Taylor et al., 1998). Además, se confirma que el plomo no tiene relación con el rango del carbón por la falta de correlación con el parámetro Ro que mostró un valor de -0,03.

El Pb presenta moderada correlación negativa con el carbono fijo con un coeficiente de -0,52, apuntando una vez más que a mayor grado de carbonificación menor probabilidad de encontrar Pb, por las razones expuestas anteriormente. El As por su parte no presenta ninguna correlación con el poder calorífico ni con el carbono fijo con coeficientes de 0,14 y -0,16 respectivamente.

Respecto a las dudas que generó el comportamiento del plomo con el rango del carbón, se realizó una correlación del Pb con los parámetros que afectan directamente el rango del carbón: carbono fijo, materia volátil y poder calorífico; los dos primeros se utilizaron en base seca libre de materia mineral (slmm) y el poder calorífico en base húmeda libre de materia mineral (hlmm). No se halló correlación del Pb con estos parámetros como lo muestra la **Tabla 8.2**, por lo tanto se infiere que el Pb tiene afinidad con la materia mineral y no con el rango del carbón.

Se halló una moderada correlación positiva entre el Pb y el azufre total con un coeficiente de 0,54, indicando que parte del plomo encontrado en el carbón puede estar asociado a minerales de sulfuro como lo afirma (Finkelman et al., 1979).

El As solo presenta muy buena correlación con el azufre y moderada correlación con la humedad residual y la materia volátil. El coeficiente de correlación con el azufre es 0,79 indicando alta correlación positiva, otros autores encontraron esta misma correlación, especialmente con el azufre de pirita y el azufre orgánico (Morales & Carmona, 2007; Liu et al., 2007b como se citó en Kang et al., 2011). El

As tiene una moderada correlación positiva con la materia volátil y con la humedad residual mostrando en ambos casos un coeficiente de correlación de 0,59 lo que podría indicar la presencia del As como elemento volátil.

A grandes rasgos en este estudio hasta el momento, se podría decir que el plomo está ligado claramente al contenido de cenizas y el arsénico al contenido de azufre total presente en los carbones.

Tabla 8.2. Coeficientes de correlación de Pearson de carbono fijo (slmm), materia volátil (slmm) y poder calorífico (hlmm) con contenido de arsénico (As) y plomo (Pb).

Parámetro	Pb
Carbono fijo (slmm)	0,06
Materia volátil (slmm)	-0,06
Poder calorífico (hlmm)	-0,11
Pb	1,00

Fuente: autores.

8.2 PARÁMETROS PETROGRÁFICOS CON CONTENIDO DE As Y Pb

8.2.1 Reflectancia media de la vitrinita, macerales y materia mineral con contenido de As y Pb

Los resultados de la correlación de estos parámetros, se encuentra en la **Tabla 8.3**.

Tabla 8.3. Coeficientes de correlación de Pearson de reflectancia media de la vitrinita, macerales y materia mineral con contenido de arsénico (As) y plomo (Pb).

Parámetro	Pb	As
Vitrinita	-0,11	0,44
Inertinita	-0,62	0,001
Liptinita	-0,25	0,25
Materia Mineral	0,82	-0,26
Ro	-0,03	-0,49
As	0,03	1,00
Pb	1,00	

Fuente: autores.

De la tabla anterior se deduce que hay muy buena correlación entre la materia mineral y el Pb por su alto coeficiente de correlación de 0,82. (Swaine, 1992 [como se citó en Davidson & Clarke, 1996]; Saha et al., 2016) menciona que los elementos traza en carbones bituminosos son predominantemente de asociación inorgánica, esta afirmación corresponde a los resultados aquí obtenidos. El Pb, está predominantemente asociado a minerales de sulfuro, posiblemente el valor del coeficiente de correlación se deba a la presencia de estos en especial.

Finkelman (Finkelman, 1995) afirma que la galena puede ser la forma más común del plomo en el carbón, aunque el plomo puede tener varias asociaciones significativamente diferentes. De cualquier forma, estos estudios apuntan a la asociación del Pb con la parte inorgánica del carbón.

Para determinar con cual valor de la materia mineral identificada en este estudio hay mayor afinidad, se realizó una nueva correlación que se muestra en la **Tabla 8.4**, donde se encontró que el Pb tiene una alta relación con los óxidos identificados y también alta correlación con las arcillas y con toda la materia mineral no identificada. Estos resultados no dista mucho de la realidad, trabajos como los de González y colaboradores (González et al., 2011; Fang et al., 2013) citan dentro de sus trabajos a otros autores que encontraron que el plomo es un elemento calcófilo, el cual ocurre en pirita o minerales traza de sulfuro no identificados y que también podría estar asociado con aluminosilicatos, carbonatos, fosfatos, y minerales arcillosos. Recordando un poco la descripción de la materia mineral... Ver cap. 7.2..., la pirita se encuentra asociada a los óxidos, esto puede indicar una potencial relación con el Pb aunque se recomienda hacer un análisis más especializado para identificar toda la materia mineral del carbón y establecer sus probables asociaciones.

El grupo de la inertinita y el Pb, muestran buena correlación negativa con un valor de -0,62. Con base en este valor y con el fin de identificar cuál o cuáles son los macerales de este grupo que tienen mayor influencia en la presencia del Pb, se realizó una correlación más detallada. A este análisis, se adhirieron como parámetros: fusinita, semifusinita, macrinita, micrinita e inertodetrinita tal como se presenta en la **Tabla 8.5**. Se observa que los únicos macerales que afectan de manera moderada y negativa al plomo son la semifusinita y con la inertodetrinita, con coeficientes de -0,48 y -0,41 respectivamente. Se infiere entonces que con el aumento de semifusinita e inertodetrinita en los carbones, el contenido de plomo decrece. Cabe considerar que en este estudio los carbones son de un rango medio y que esta tendencia del plomo se da con menos del 30% de inertinita en los carbones analizados, probablemente el comportamiento en un carbón de mayor rango varíe considerablemente.

En cuanto al As, contrario a lo que se esperaba, las diez muestras seleccionadas de carbón para análisis de elementos traza no presentaron correlación significativa con la materia mineral en general, exceptuando la pirita con quien se halló un muy

alto índice de correlación de 0,93 como lo estableció Bushell y Williamson (Bushell y Williamson, 1995) (como se citó en Davidson & Clarke, 1996), quienes determinaron en carbones británicos que los altos contenidos de arsénico son atribuidos a los altos contenidos de pirita. Con este hallazgo y de acuerdo a la correlación del azufre, se infiere que puede estar pasando lo mismo que los carbones chinos según el estudio de Chen et al. (2002) (como se citó en Kang et al., 2011), en los cuales el As se sustituye por azufre en la pirita, considerando que en el carbón el mineral de sulfuro dominante es la pirita (Finkelman et al., 1979).

Eventualmente, una cantidad de As podría estar asociada con la materia orgánica, en este caso vitrinita, a medida que disminuye el rango del carbón según los coeficientes de 0,44 y -0,49. Esta asociación del arsénico con la vitrinita se había encontrado en estudios anteriores como el de Palmer et al., 1990 (como se citó en Davidson & Clarke, 1996).

Tabla 8.4. Coeficientes de correlación de Pearson de materia mineral con contenido de arsénico (As) y plomo (Pb).

Parámetro	Pb	As
Pirita	0,35	0,93
Materia mineral no identificada + arcillas	0,78	-0,36
Cuarzo	0,00	0,00
Óxidos	0,80	-0,22

Fuente: autores.

Tabla 8.5. Coeficientes de correlación de Pearson de macerales del grupo de la inertinita y el plomo (Pb).

Parámetro	Pb
Fusinita	0,02
Semifusinita	-0,48
Macrinita	-0,38
Micrinita	-0,13
Inertodetrinita	-0,41
As	0,03
Pb	1,00

Fuente: autores.

8.2.2 Grupos microlitotipos con contenido de As y Pb

La **Tabla 8.6**, evidencia que también aquí, el Pb presenta muy buena correlación con la parte mineral de los carbones, señalada dentro de los grupos microlitotipos como carbominerita, con un coeficiente de 0,82 y según los análisis, muestra que en su mayoría tiene relación con el grupo maceral vitrinita y en menor proporción con el maceral inertinita. Podría pensarse que por la relación inversa con la inertinita el plomo aumenta si aumenta la materia mineral presente en la vitrinita, sabiendo que a medida que aumenta el rango incrementa el contenido de vitrinita y disminuye el de inertinita.

El grupo microlitotipo bimaceral y el Pb con un coeficiente de -0,78, reflejan una muy buena correlación negativa, revelando que el contenido de plomo disminuye si aumentan las asociaciones entre dos grupos macerales, principalmente vitrinita e inertinita.

Distante al comportamiento del Pb, está el As sin correlación alguna con los grupos microlitotipos.

Tabla 8.6. Coeficientes de correlación de Pearson de As, Pb y microlitotipos.

Parámetro	Pb	As
Monomaceral	-0,21	0,12
Bimaceral	-0,78	0,08
Trimaceral	-0,23	0,22
Carbominerita	0,80	-0,20
As	0,03	1,00
Pb	1,00	

Fuente: autores.

Para determinar si hay una correlación más directa entre los microlitotipos del grupo carbominerita y el Pb, se realizó una correlación más minuciosa mostrada en la **Tabla 8.7**, donde se observa que el Pb tiene una mayor correlación con la materia mineral cuando esta se presenta en más del 90% en un grano de carbón, es decir, en las mineritas con un coeficiente de 0,84; mientras que en la materia mineral mezclada con materia orgánica, el Pb está en una cantidad un tanto menor.

Tabla 8.7. Coeficientes de correlación de Pearson de Pb y bimaerales.

Parámetro	Pb
Carbominerita	0,76
Minerita	0,84
Pb	1,00

Fuente: autores.

De la misma forma, se realizó una correlación entre los microlitotipos del grupo bimaeral y el Pb, mostrada en la **Tabla 8.8** y se encontró que no hay coeficientes de correlación que permitan inferir una relación marcada con algún microlitotipo, sin embargo, hay moderada correlación con durita I (-0,59), vitrinertitas V (-0,45) e I (-0,47), donde intervienen los macerales predilectos vitrinita e inertinita.

Tabla 8.8. Coeficientes de correlación de Pearson de Pb y bimaerales.

Parámetro	Pb
Clarita V	-0,21
Clarita L	-0,15
Durita I	-0,59
Durita L	-0,26
Vitrinertita V	-0,45
Vitrinertita I	-0,47
As	0,03
Pb	1,00

Fuente: autores.

8.3 PARÁMETROS DE ANÁLISIS PRÓXIMOS, MACERALES Y Ro

Después de determinar la correspondencia con los elementos traza, se hizo una correlación para establecer alguna reciprocidad entre los parámetros: reflectancia media de la vitrinita, análisis próximos y grupos macerales como se muestra a continuación en la **Tabla 8.9**. Se utilizan las siguientes abreviaturas: reflectancia media de la vitrinita (Ro), poder calorífico (Pc), azufre total (S), carbono fijo (Cf), materia volátil (mv), cenizas (Cz), humedad residual (Hr), materia mineral (Mm), liptinita (L), inertinita (I) y vitrinta (V).

Tabla 8.9. Coeficientes de correlación de Pearson de reflectancia media de la vitrinita, análisis próximos y grupos macerales.

Parámetro	Ro	Pc	S	Cf	Mv	Cz	Hr	Mm	L	I	V
V	0,64	0,88	-0,22	0,80	-0,51	-0,67	-0,66	-0,88	-0,68	0,05	1,00
I	0,19	0,38	-0,34	0,34	-0,18	-0,37	-0,14	-0,47	-0,27	1,00	
L	-0,86	-0,67	0,49	-0,83	0,85	0,21	0,85	0,54	1,00		
Mm	-0,50	-0,92	0,25	-0,76	0,36	0,84	0,51	1,00			
Hr	-0,73	-0,65	0,47	-0,72	0,73	0,11	1,00				
Cz	-0,25	-0,82	0,04	-0,58	0,06	1,00					
Mv	-0,97	-0,53	0,51	-0,84	1,00						
Cf	0,92	0,89	-0,45	1,00							
S	-0,43	-0,33	1,00								
Pc	0,67	1,00									
Ro	1,00										

0,00 – 0,20	No hay correlación
0,21 – 0,40	Escasa correlación
0,41 – 0,60	Moderada correlación
0,61 – 0,80	Buena correlación
0,81 – 1,00	Muy buena correlación

Fuente: autores.

De la anterior tabla, se resaltan las correlaciones más importantes que son las del poder calorífico con los parámetros: cenizas, humedad residual, materia volátil y vitrinita.

Para las cenizas, humedad residual y materia volátil, se tiene que a medida que el poder calorífico aumenta estas tienden a disminuir, sobre todo las cenizas y la humedad residual quienes presentan un coeficiente de correlación de -0,82 y -0,65 respectivamente. La relación con la materia volátil es más bien moderada con un coeficiente de -0,53.

Ya se sabe que el grupo maceral que predomina es la vitrinita, por ende los otros dos grupos disminuyen, pero para entender como es la variación de estos, se estableció una correlación que mostró un coeficiente de -0,27 entre el grupo de la inertinita y el grupo de la liptinita, indicando que en realidad no hay una relación directa entre ellos, sin embargo, la liptinita será siempre menor en los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense.

9. DISCUSIÓN

Este estudio tuvo como finalidad contribuir en el avance de la determinación de metales traza contaminantes como As y Pb en carbones de la zona Cundiboyacense, como aporte al conocimiento y herramienta de gran adelanto científico siendo útil en el desarrollo de una minería más responsable con el medio ambiente.

A partir del análisis de caracterización petrográfica, fisicoquímica y del uso de la técnica ICP-MS para determinar la concentración de As y Pb, se ha podido establecer la distribución volumétrica de los componentes macerales y minerales, sus asociaciones (microlitotipos) y la disposición de estos metales con su correlación.

La concentración de los metales As y Pb, varía en todas las muestras de los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense analizadas, como se explicó en el capítulo anterior y como punto de comparación de la media de estas concentraciones, se elaboró una síntesis de algunos trabajos anteriores en carbones del mundo y la corteza terrestre donde hay presencia de estos elementos traza, tal como se expone en la Tabla 9.1.

La concentración de arsénico en Cundinamarca (2,63 ppm) es inferior al valor promedio de la corteza terrestre (3,25 ppm), carbones de China (2,80 ppm) y carbones surafricanos (4,70 ppm), contrario a Boyacá donde la concentración de arsénico (7,55 ppm) es mayor a estos valores.

Los valores de ambos departamentos, son menores a las concentraciones promedio de arsénico de los carbones del mundo (22,30 ppm), carbones bituminosos del mundo (9,00 ppm), carbones de EE.UU. (19,00 ppm) y carbones de Reino Unido (18,10 ppm), pero las concentraciones son mayores en carbones de Australia (1,75 ppm) y carbones de Madrid (2,60 ppm). Para algunos países no se encontró media aritmética, sin embargo los valores se hallan fuera del rango de los carbones de Inglaterra (1,50 a 1,80 ppm) y dentro del rango de varios estudios de carbones venezolanos (0,004 a 71,30 ppm) y la cuenca Cesar-Ranchería (0,26 a 23,91 ppm).

La concentración de plomo en Cundinamarca (14,95 ppm), está por encima de la concentración promedio de plomo de los carbones del mundo (13,9 ppm) y carbones de EE.UU. (11,36 ppm), opuesto a la concentración de plomo en Boyacá (11,24 ppm) que se encuentra por debajo de estos valores.

Tabla 9.1. Valores de elementos traza en la corteza terrestre y en diferentes carbones del mundo.

Zona	Sub-zona	As		Pb		Fuente
		Media aritmética (ppm)*	Rango	Media aritmética (ppm)*	Rango	
Corteza terrestre	Promedio	3,25		15,90		(Wedepohl, 1995; Rudnick & Gao, 2004 [como se citó en Dai, Han, & Chou, 2006, pág. 462]).
Carbones del mundo	Promedio	22,30		13,90		(Valkovic, 1983 [como se citó en Kang et al., 2011, pág. 2 y en Fang et al., 2013, pág.567]; Wedepohl, 1995; Rudnick & Gao, 2004 [como se citó en Dai, Han, & Chou, 2006, pág. 462]; Ketris & Yudovich, 2009; Chen et al., 2011).
Carbones bituminosos del mundo	Promedio	9,00 ± 0,6	8,40 - 9,60	9,00 ± 0,7	8,40 - 9,60	(Ketris & Yudovich, 2009).
Carbones de china	Promedio	2,80		20,72		(Dai, 2002 [como se citó en Dai et al., 2006, pág. 264,265]; Tang & Huang, 2004, Ren, et al., 2006, Bai et al., 2007 [como se citó en Dai et al., 2012, pág. 7]; Dai, Ren, Chou, Li, & Jiang, 2006; Chen et al., 2011; Dai et al, 2007b, 2008a [como se citó en Dai et al., 2012, pág. 7]; Fang et al., 2013).
Carbones de EE.UU	Promedio	19,00		11,36		(Finkelma, 1993 [como se citó en Dai, Ren, Chou, Li, & Jiang, 2006, pág. 264, 265]; Xu et al, 2003 [como se citó en González et al., 2011]; Ren et al., 2006 [como se citó en Fang et al., 2013, pág.567]; Kang et al., 2011, pág. 2; Sia & Abdullah, 2011).
Carbones de Australia	Promedio	1,75		6,00		(Dale & Lavrencic, 1993 [como se citó en Fang et al., 2013, pág.567]; Swaine & Goodarzi, 1995 [como se citó en Kang et al., 2011, pág.2]; Xu et al, 2003 [como se citó en González et al, 2011]).
Carbones de la USSR				5,00 – 20,00		(Knep et al, 1998 [como se citó en Fang et al., 2013, pág.567]).

Tabla 9.1. Valores de elementos traza en la corteza terrestre y en diferentes carbones del mundo, continuación.

Zona	Sub-zona	As		Pb		Fuente
		Media aritmética (ppm)*	Rango	Media aritmética (ppm)*	Rango	
<i>Carbones europeos</i>	Carbones de Madrid	2,60		6,70		(Meij et al., 1999 [como se citó en Rodríguez Contreras, 2011, pág. 40]).
	Carbones de Reino Unido	18,10				(Spears y Zheng, 1999 [como se citó en Kang et al., 2011, pág. 2]).
	Carbones de Inglaterra		1,50 - 1,80			(Xu et al, 2003 [como se citó en González et al, 2011]).
	Promedio	10,35		6,70		
<i>Carbones surafricanos</i>	Promedio	4,70	4,60 – 6,00	26,00	20,00 – 29,00	(Hlatshwayo, 2008).
<i>Carbones venezolanos</i>			0,004 - 71,30			(Hackley et al., 2005 [como se citó en González et al, 2011]).
			1,00 – 63,0			(Matínez et al., 2001 [como se citó en González et al, 2011]).
			0,30 – 8,00			(González, Garbán, Martínez, y Álvarez, 2011).
	Cuenca Cesar		0,32 - 11,67		0,56 - 1,97	(Morales y Carmona, 2007).
<i>Carbones colombianos</i>	Cuenca Guajira		0,26 - 23,91		0,30 – 2,43	(Morales y Carmona, 2007).
	Cuenca Cundinamarca	2,63	1,14 - 3,16	14,95	2,58 - 44,4	Este trabajo.
	Cuenca Boyacá	7,55	0,00 - 14,8	11,24	4,90 - 33,5	Este trabajo.

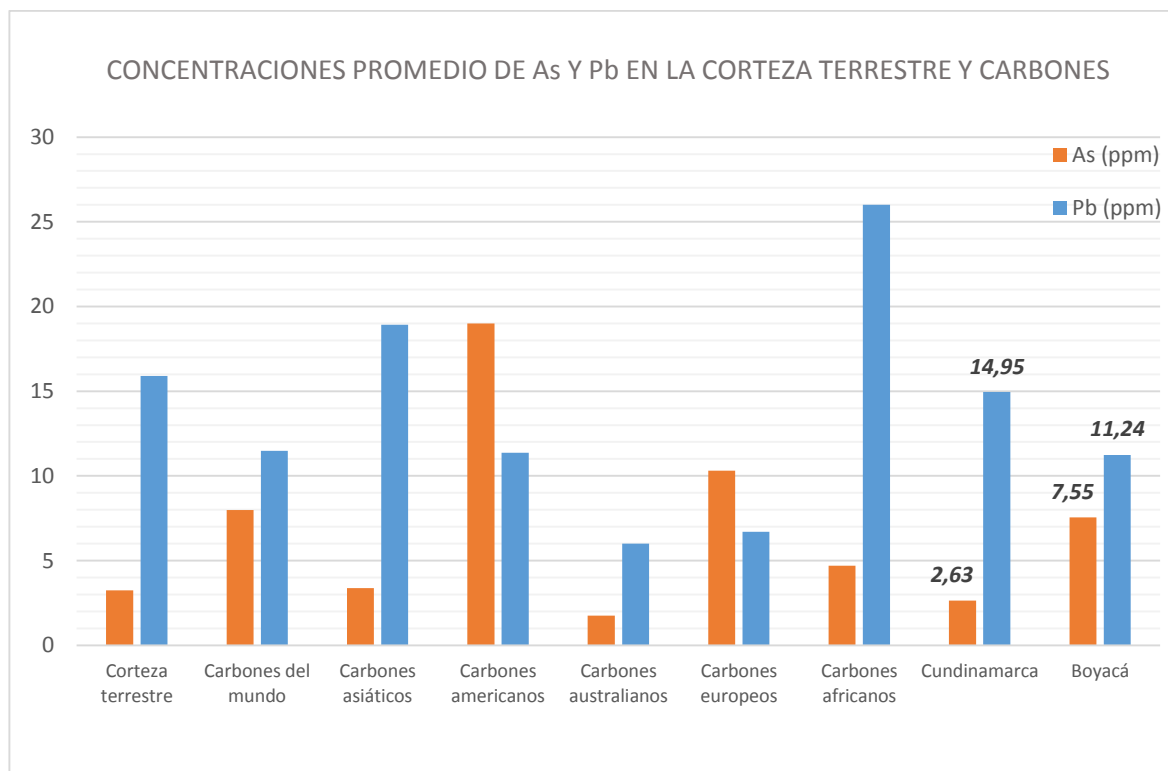
Nota: *1ppm = 1µg/g = 1mg/kg = 1g/Ton.

Fuente: recopilación de autores.

Las concentraciones de ambos departamentos, son menores al valor promedio de la corteza terrestre (15,9 ppm), carbones de China (20,72 ppm) y carbones surafricanos (26,00 ppm), más son mayores que carbones bituminosos del mundo (ppm), carbones de Australia (6,00 ppm) y carbones de Madrid (6,70 ppm). Para los lugares donde no se encontró media aritmética de las concentraciones de plomo, los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense se ubicaron dentro del rango de los carbones de la USSR (5,00 a 20,00 ppm) y fuera del rango de la cuenca Cesar-Ranchería (0,30 a 2,43 ppm).

De una manera ilustrativa y para entender mejor la variación de las concentraciones de arsénico y plomo en la cuenca Cundi-Boyacense respecto a los valores promedio de la corteza terrestre y diferentes carbones del mundo, se tiene la **Figura 9.1**.

Figura 9.1. Concentraciones promedio de arsénico y plomo en la corteza terrestre y diferentes carbones del mundo.



Fuente: autores.

En resumen, se podría decir que las concentraciones de As de la cuenca Cundi-Boyacense son menores a las concentraciones de otros lugares del mundo, quienes seguramente tienen una asociación diferente a la encontrada en la cuenca de estudio que corresponde al contenido de azufre total relacionado con la pirita, o puede ser que por el contrario tengan un muy alto contenido de pirita o de distintos minerales de sulfuro.

Por otro lado, se tiene que las concentraciones de Pb de esta misma cuenca, son algo mayores que en otros lugares del mundo puede ser que éstas concentraciones estén más relacionadas con la parte orgánica que con la parte inorgánica del carbón, o que la composición de la materia mineral es mayor en sulfuros especialmente la galena, análogo a lo que se encontró en las muestras de carbones de estudio donde la mayor relación del plomo está con la materia mineral.

Por la literatura se conoce que el As y Pb son elementos altamente contaminantes y durante la combustión se ha demostrado (Duan et al., 2016) que estos oligoelementos se volatilizan. Sin embargo, el presente estudio no puede decir cómo son las emisiones de estos elementos en el medio ambiente porque hacen falta datos de estudios más especializados, pero si se puede saber tentativamente si existe la probabilidad de que generen o no impacto en la cuenca Cundi-Boyacense mediante el análisis de volatilización de dichos elementos.

Los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense son carbones bituminosos y antracíticos en menor medida, los primeros tienen porcentajes variados de volátiles y son de excelente calidad para uso térmico y metalúrgico (UPME, 2005). En cualquiera de los dos procesos, se hace necesaria la combustión del carbón siendo esta una de las principales fuentes fijas de contaminación y junto con otros recursos fósiles los responsables de cerca del 90% de la contaminación de aire originada por actividad humana (Rincón, 2002).

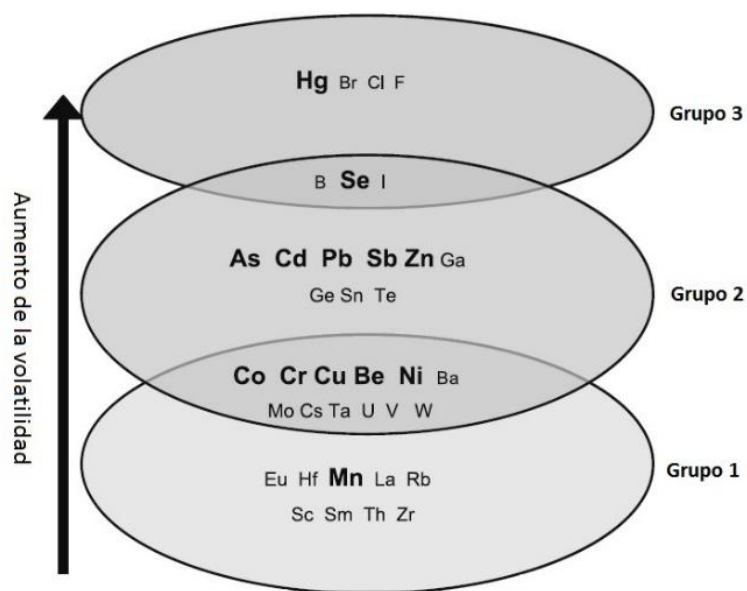
Xu y colaboradores (Xu et al., 2003) manifiestan la necesidad de investigar más sobre la reducción de las emisiones contaminantes con la utilización del carbón debido a la gran preocupación de sus impactos ambientales y de salud de acuerdo a los límites de regulación existentes (o por venir) y que el objetivo de los estudios es reducir los niveles de emisiones, manteniendo una alta eficiencia de combustión del carbón.

De acuerdo a la clasificación de elementos por grupos en función de su volatilidad y la volatilidad de sus compuestos simples, tales como óxidos, sulfuros y cloruros propuestos por Erickson (Erickson, 1999) (como se citó en Bunt & Waanders, 2008), elementos traza como el As y Pb se encuentran en el grupo II que son los elementos más volátiles y que se reparten entre la ceniza y la fase gaseosa, con la condensación de las especies vaporizadas en la superficie de las partículas de cenizas cuando se enfría el gas. Más elementos se encuentran en los otros

grupos, por ejemplo, en el grupo I están los elementos menos volátiles que permanecen en la ceniza como el Hg, Br, Cl y F, en el grupo III están los elementos muy volátiles (de bajo punto de ebullición) y que muestran poca o ninguna tendencia a condensarse a partir de la fase de vapor como Eu, Hf, Mn, La, Rb, Sc, Sm, Th y Zr. Los investigadores a menudo han estado en desacuerdo sobre la clasificación de elementos traza en particular porque muchos elementos han demostrado "comportamiento intermedio" y se podrían colocar en más de una categoría, como se muestra en la **Figura 9.2**

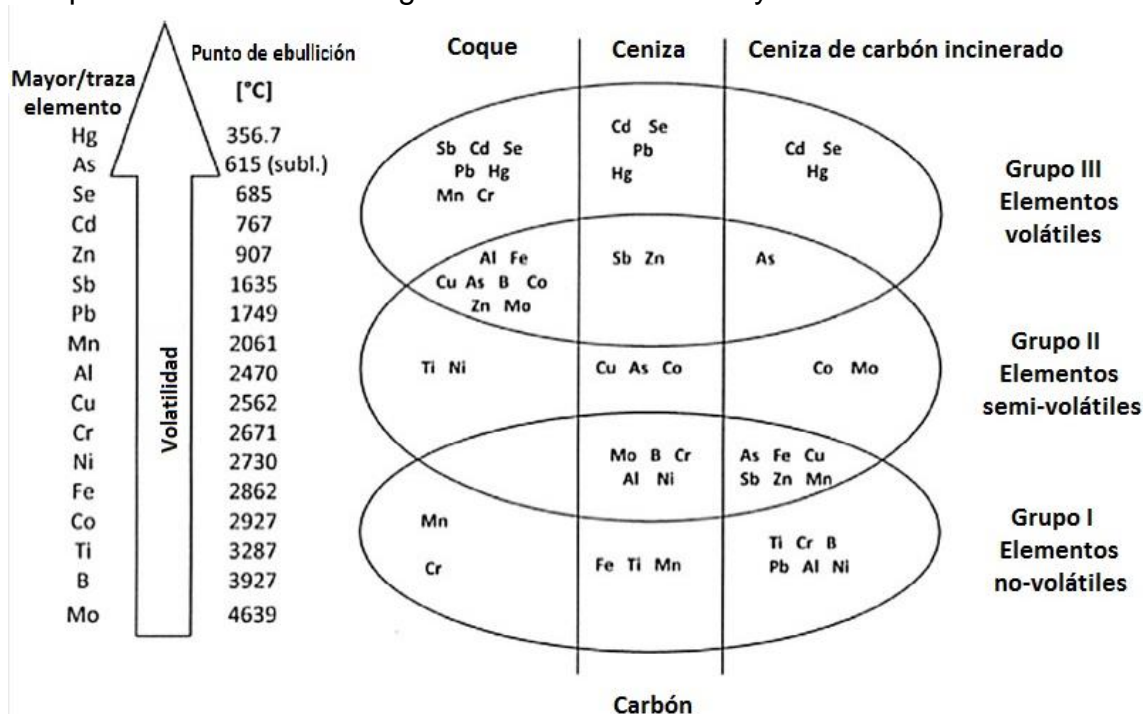
Sin embargo, Strugala y colaboradores (Strugała-Wilczek & Stan, 2015) encontraron en su estudio en términos de la volatilidad, que los metales en los carbones bituminosos fueron distribuidos de manera diferente que en lignito, que tiene un contenido de humedad mucho más alta y contiene sustancias que se liberan fácilmente por calentamiento. Por lo tanto, las propiedades de los metales mostraron una tendencia a cambiar hacia las de los metales del grupo III como muestra la **Figura 9.3**. tanto en cenizas de carbón como en el coque, el Pb se ubica como un elemento volátil, mientras que el As en cenizas sigue estando en el grupo II de elementos semi-volátiles, pero en el coque tiene un comportamiento intermedio entre el grupo II y III. En las cenizas del carbón quemado estos elementos cambian drásticamente, el Pb como no volátil y el As de comportamiento intermedio entre semi-volátil y no volátil. Además, en esta figura se encuentra el punto de ebullición del Pb en 1749 °C y para el As está el punto de sublimación en 615°C.

Figura 9.2. Categorización de elementos traza en función del comportamiento de volatilidad.



Fuente: tomada de Erickson, 1999 (como se citó en Bunt & Waanders, 2008), modificada por autores.

Figura 9.3. Clasificación de los principales elementos y oligoelementos debido a su comportamiento durante la gasificación subterránea y la combustión de carbones.



Fuente: tomada de Strugała-Wilczek & Stańczyk, 2015 modificada por autores.

Los procesos de combustión del carbón para uso térmico alcanzan temperaturas hasta de 1200 a 1500°C en la caldera suficientes para calentar el gas de combustión y para uso de coquización las temperaturas de los hornos alcanzan hasta 1300°C. En ambos procesos, se alcanzan temperaturas suficientes para que los elementos traza As y Pb se volatilicen (Duan et al., 2016) y puedan causar posible daño ambiental incluso para la salud humana, esto depende de varios factores como la especiación y asociación de los elementos, tamaño de la caldera o del horno, combustión incompleta, volatilización parcial, entre otras; aunque en gran medida la liberación de elementos traza en la combustión del carbón se ve afectada por los modos de ocurrencia del carbón, es decir, sus afinidades químicas.

Los elementos asociados con la mayoría de las fracciones orgánicas del carbón y los sulfuros tienden a vaporizarse en primer lugar y luego son fácilmente adsorbidos en partículas finas durante el enfriamiento del gas de combustión. En cambio, los elementos combinados con las materias minerales discretas más posiblemente permanecen en la matriz de ceniza (Xu et al., 2003), sería interesante realizar un análisis a las emisiones sólidas o gaseosas del As y Pb procedentes de los procesos de combustión del carbón, para determinar las concentraciones de estas emisiones y asociarlas a las correlaciones de los

elementos encontradas en este trabajo para saber si superan o no los límites establecidos en Colombia y otras partes del mundo como se muestra en la **Tabla 9.2**. Considerando lo anterior, se podría decir que el As y en menor medida el Pb, por su asociación a sulfuros encontrada tienden a presentarse en fase gaseosa, pero también el plomo puede presentarse en las cenizas por su marcada relación con la materia mineral.

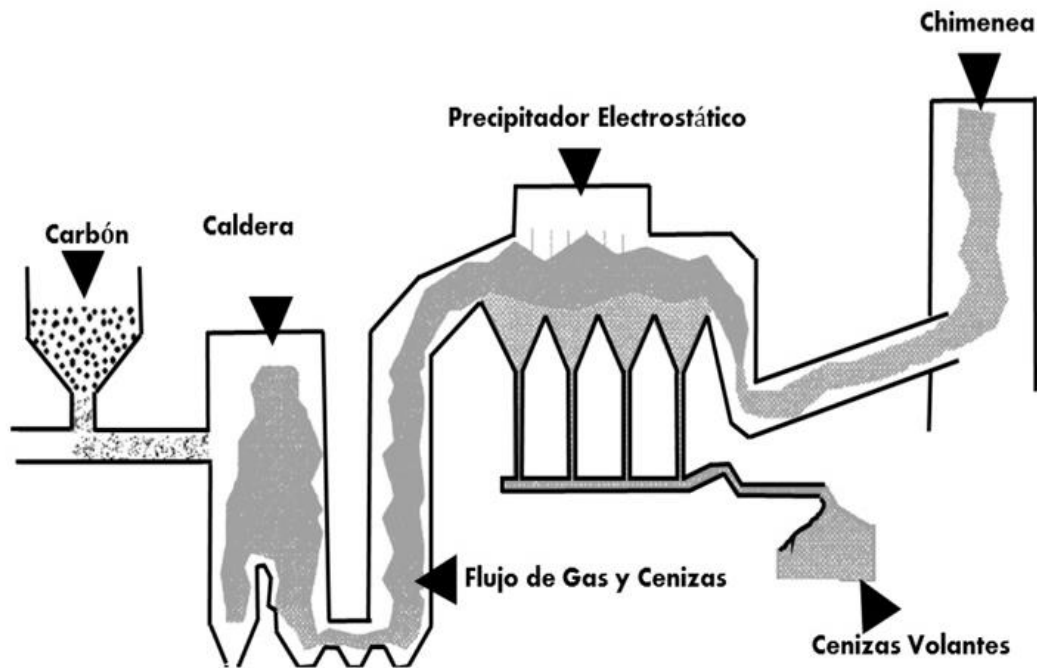
Tabla 9.2. Normas de calidad del aire para arsénico (As) y plomo (Pb) en varios países del mundo.

Normas de calidad del aire					
Elemento	Norma	Entidad	Límite máximo permisible ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)	Tiempo de exposición	Fuente
As	Europa	Guías de calidad del aire para Europa	0,006	1 año	(Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, 2005).
	Colombia	Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial	0,05	1 año	(Ministerio del medio ambiente, 2001)
Pb	Canadá	Ontario regulation 419/05	0,5	24 horas	(Li et al., 2011).
	EE.UU	EPA	1,5	3 meses	(US EPA, OAR, 2006).
	México	Normas oficiales mexicanas	1,5	3 meses	(De la Luz Gonzalez, 2000).
	Colombia	Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial	0,5	1 año	(Ministerio de ambiente vivienda y desarrollo territorial, 2006).
	Europa	Guías de calidad del aire para Europa	0,5	1 año	(Parlamento Europeo, 2008).
	OMS	Organización mundial de la salud	0,5	1 año	(OMS, 2004).
	Perú	Guía de calidad del aire	0,5	1 año	(Ministerio de energía y minas del Perú, 2007).

Fuente: recopilación de autores.

En un sistema de combustión del carbón para uso térmico por ejemplo, los elementos traza son expulsados a través de un número finito de vías. En este estudio, la partición de los elementos traza a menudo se refiere a la dispersión de los elementos entre las diferentes corrientes de emisión: las cenizas de fondo, las cenizas volantes, cenizas de los residuos de lavado y el gas de combustión (Xu et al., 2003), como lo muestra la **Figura 9.4**.

Figura 9.4. Dispersión de los elementos traza en las diferentes corrientes de emisión.



Fuente: Bautista et al., 2015.

Baxter y colaboradores (Baxter et al., 1992) (como se citó en Xu et al., 2003) encontraron que la rápida vaporización de elementos traza cloruros y sulfuros puede ocurrir antes o durante el primer período de la combustión del carbón. Una vez que los gases de combustión están lejos de la zona de combustión de una caldera alimentada con carbón, el factor clave que influye en el comportamiento final de transformación de elementos traza/partición es la conversión de los componentes vaporizados en diversas formas sólidas y/o líquidas. Se determina, básicamente, por tres procesos complejos e interrelacionados: adsorción, condensación y transformación química.

Linak y Wendt (Linak y Wendt, 1994) (como se citó en Xu et al., 2003) definen tres clases básicas de oligoelementos sobre la base de partición y el comportamiento de enriquecimiento de elementos:

- Clase I: Elementos distribuidos aproximadamente de manera equitativa entre las cenizas de fondo y cenizas volantes, o que no muestran enriquecimiento significativo de cenizas de fondo.
- Clase II: Elementos enriquecidos en la ceniza volante y que se agotan en las cenizas de fondo, o mostrar aumentar el enriquecimiento con la disminución del tamaño de las partículas de ceniza volante.
- Clase III: Elementos totalmente emitidos en la fase de vapor.

Por otra parte, Donnelly y colaboradores (Donnelly et al., 1993) (como se citó en Xu et al., 2003) informaron que la fracción mayor de metales tóxicos que se encuentran en los gases de combustión existen como materia de partículas finas; sin embargo, existe una fracción significativa de ciertos metales en la fase de vapor. El control de la fracción de partículas se consigue mediante la utilización de dispositivos de control de partículas tradicionales. El de la fracción en fase de vapor se logra a través del enfriamiento del gas de combustión. La **Tabla 9.3** muestra los tipos de control normalmente empleados para reducir las emisiones de metales tóxicos.

Tabla 9.3. Controles para metales tóxicos.

Fracción	Dispositivo de control
Metales en partículas	Precipitador electrostatico
	Filtros de tela
	Depuradores húmedos
Metales en fase de vapor	Absorores de aerosol seco
	Depuradores húmedos
	Depuradores húmedos condensados

Fuente: Lancia et al., 1993 (como se citó en Xu et al., 2003).

Adicionalmente, Ratafia-Brown (Ratafia-Brown,1994)(como se citó en Xu et al., 2003), observó que la proporción principal de casi todos los elementos se une con la ceniza volante y se recoge en el precipitador electrostático (ESP). En Colombia, los precipitadores electroestáticos se utilizan tanto en calderas como en hornos de coquización, aunque tambien se utiliza filtros de talegas (Baghouses) o bolsas de manga, que cumplen la misma función de los ESP de recolectar cenizas volantes pero con menor eficiencia.

Si bien la mayoría de elementos traza se registran en los precipitadores electroestáticos, se hace necesario realizar análisis en las cenizas de fondo

provenientes de la caldera, en las cenizas volantes transportadas por los gases de combustión y las emisiones que se generan en la chimenea, para llegar a un cálculo pretensioso de las concentraciones de elementos traza en cada uno de estas y así determinar con bases fundamentadas en que niveles de las concentraciones de los elementos As y Pb encontradas en los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense, están contaminando el medio ambiente ya sea en el aire y salud humana por emisión o en aguas por lixiviación y saber si las actuales medidas de precaución son eficientes o es necesario implementar medidas nuevas que servirían de base para crear nuevas legislaciones al respecto.

CONCLUSIONES

- En una tonelada de carbón de Boyacá hay más arsénico que en una tonelada de carbón de Cundinamarca, según los porcentajes aproximados de 0,00075% en Boyacá y 0,00026 % en Cundinamarca. Caso contrario sucede con el plomo, donde hay mayor contenido en una tonelada de carbón de Cundinamarca que en una tonelada de carbón de Boyacá, evidenciado con porcentajes aproximados de 0,0015 y 0,0011 % respectivamente.
- En promedio, los carbones más enriquecidos en arsénico son los de Boyacá con una concentración de 7,55 ppm y los carbones de Cundinamarca por su parte, son los que mayor concentración de plomo presentan, con un valor de 14,95 ppm. Estas concentraciones van variando a lo largo de las zonas carboníferas, mostrando una franja común de mayor concentración para los dos elementos ubicada en la zona centro de Boyacá y en límites con Cundinamarca.
- Los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense son de tendencia vitrinitica semifísica, con variabilidad en el contenido de materia mineral, sobre todo en carbones de bajo rango como Paipa. El mayor contenido de vitrinita se sitúa en el municipio de Guachetá (83%) y el de inertinita en Socha (33%). También se puede concluir, que el maceral más abundante del grupo maceral vitrinita es la colotelinita y del grupo maceral inertinita es la semifusinita, de ahí la tendencia.
- La influencia que tiene el maceral vitrinita en los microlitotipos es evidente, en toda la cuenca Cundi-Boyacense hay preeminencia del grupo monomaceral con un máximo valor encontrado en Guachetá (72%), dominado por el microlitotipo vitrita. El segundo grupo más abundante es el bimaceral, con valor máximo en Socha (46%), predominado por el microlitotipo vitroinertita V. Las carbomineritas son afectadas directamente por el contenido de materia mineral, así que también varían sin una secuencia específica.
- El rango de los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense corresponden a bituminoso, en sus diferentes variedades según la clasificación de carbones ASTM y la clasificación propuesta por el Ingeominas, ubicando comúnmente a Guachetá como el carbón de mayor madurez termal y Paipa como el carbón de más bajo rango.

- En general, los carbones de más alto rango de este estudio (Guachetá, La Uvita, Samacá y Socha) se ubican al noroeste de Boyacá y en límites con Cundinamarca, en tanto que los de más bajo rango (Tausa, Cucunubá, Sogamoso y Paipa) se sitúan al noroeste de Cundinamarca y en la zona central de Boyacá. Esta variación indica un cambio en las facies de los carbones.
- El aumento de plomo en el carbón en relación a los parámetros fisicoquímicos se da con el aumento de las cenizas. El aumento del arsénico por su parte, está afectado principalmente por el aumento del azufre total en el carbón.
- Del análisis maceral se pudo determinar que el incremento del plomo está afectado de manera proporcional por el aumento de materia mineral (Davidson & Clarke, 1996) y de forma indirecta por la disminución del grupo maceral inertinita. Se observa un comportamiento de forma similar en los microlitotipos, donde el plomo se incrementa con el aumento de carbomineritas esencialmente mineritas, y se reduce, con el aumento del grupo microlitotipo bimaceral (compuesto de vitrinitas e inertinitas principalmente).
- No se encontró una relación marcada del arsénico con algún parámetro petrográfico.
- Respecto a los análisis petrográficos, se encontró que la reducción de la inertinita y la liptinita respecto a la vitrinita, no tiene una relación directa, aun así, la liptinita será siempre menor que la inertinita al menos en los carbones estudiados aquí.
- Algunos coeficientes de correlación entre parámetros fisicoquímicos, macerales y reflectancia media de la vitrinita, son los esperados de acuerdo a los conocimientos básicos del carbón. Por ejemplo, que entre el poder calorífico, carbono fijo, Ro y la vitrinita se refleje una relación directa, es decir, si alguno de estos parámetros incrementa los otros también; pero esos mismos parámetros mantienen una relación indirecta con la humedad residual, materia volátil, cenizas, liptinita y materia mineral, sugiriendo una disminución si alguno de estos llega a aumentar. Todo esto aplicado solo a la zona de estudio, porque en otros lugares se puede observar un comportamiento diferente en parámetros propios del lugar de formación del carbón como la materia mineral, las cenizas y el azufre.
- Como lo reportan varios estudios (Finkelman et al., 1979) el arsénico y el plomo están asociados a los sulfuros, pero eso no quiere decir que tengan un

comportamiento muy similar; en los carbones de la Cuenca Cundi-Boyacense se encontraron bajas concentraciones de arsénico y concentraciones mayores de plomo.

- La concentración de los metales As y Pb, varía en todas las muestras de los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense analizadas.
- Las comparaciones entre las concentraciones promedio de los elementos traza de los carbones analizados y los valores promedio mundiales y de la corteza terrestre, muestran que en los carbones de la Cuenca Cundi-Boyacense el arsénico (2,63 y 7,55 ppm) se encuentra en concentraciones menores a las concentraciones promedio de arsénico de los carbones del mundo (22,30 ppm), carbones bituminosos del mundo (9,00 ppm), carbones de EE.UU. (19,00 ppm) y carbones de Reino Unido (18,10 ppm), pero las concentraciones son mayores en carbones de Australia (1,75 ppm), y carbones de Madrid (2,60 ppm). Por su parte, las concentraciones de plomo de ambos departamentos (11,24 y 14,95 ppm), son menores al valor promedio de la corteza terrestre (15,9 ppm), carbones de China (20,72 ppm) y carbones surafricanos (26,00 ppm), más son mayores que carbones bituminosos del mundo (9,00 ppm), carbones de Australia (6,00 ppm) y carbones de Madrid (6,70 ppm).
- Por los resultados obtenidos, se podría decir que las concentraciones de As de la cuenca Cundi-Boyacense son menores a las concentraciones de otros lugares del mundo, quienes seguramente tienen una asociación diferente a la encontrada en la cuenca de estudio que corresponde al contenido de azufre total relacionado con la pirita, o puede ser que por el contrario tengan un muy alto contenido de pirita o de distintos minerales de sulfuro.
- Las concentraciones de Pb de la cuenca Cundi-Boyacense, son algo mayores que en otros lugares del mundo puede ser que éstas estén más relacionadas más a la parte orgánica que a la parte inorgánica del carbón, o que la composición de la materia mineral es menor en sulfuros especialmente la galena, análogo a lo que se encontró en las muestras de carbones de estudio donde la mayor relación del plomo está con la materia mineral.
- El presente estudio no puede decir cómo son las emisiones de estos elementos en el medio ambiente porque hacen falta datos de estudios más especializados, pero tentativamente puede decir que existe la probabilidad de que estos elementos generen impacto ambiental en la cuenca Cundi-Boyacense mediante el análisis de volatilización, donde se halló que las

temperaturas de los procesos de combustión del carbón tanto en calderas como en hornos de coquización, son mayores a las temperaturas de volatilización de As y el Pb, permitiendo las emisiones de estos elementos.

- Teniendo en cuenta la literatura consultada y los resultados obtenidos en este trabajo, se confirma el carácter heterogéneo que tiene el carbón dependiente en gran parte de su ambiente de formación, variando sus características de un lugar a otro, incluso dentro de una misma zona. Por esta razón, los resultados no se pueden generalizar y aplican solo para los carbones de la presente región en estudio.
- El presente es un trabajo base para posteriores investigaciones donde los resultados en conjunto ayudarán a precisar el uso ambientalmente sostenible del carbón apostando por una tecnología limpia, y de esta manera, cumplir con la demanda actual y futura de este recurso no renovable, que se posiciona como una fuente de energía con grandes reservas.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda analizar más muestras de carbón de los diferentes municipios de Cundinamarca y Boyacá, para respaldar los datos obtenidos y tener una mayor cobertura de la zona evitando sesgos en los resultados.
- Se recomienda realizar un estudio detallado del tipo de materia mineral presente en los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense y de la asociación de esta con diferentes elementos traza presentes en el carbón, dando así, más pistas sobre el posible origen de estos carbones.
- Se recomienda determinar las concentraciones de elementos traza en las cenizas de los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense y establecer diferencias con las concentraciones en el carbón natural.
- Se recomienda hacer análisis en las diferentes corrientes de emisión de los sistemas de combustión en calderas y hornos de coquización donde se utilizan los carbones de la cuenca Cundi-Boyacense, para establecer el daño ambiental real que causan el arsénico y el plomo presente en estos carbones, con el fin de mejorar o implementar nuevos planes ambientales regidos por las normas legales vigentes que permitan mitigar la contaminación causada por estos. Además, se puede llegar a establecer una relación directa entre el contenido de elementos traza del carbón natural y el valor de los diferentes estados de emisión que pueden generar, influyendo en el diseño de mezclas de carbón hasta aportes a nuevas legislaciones ambientales respecto a elementos traza presentes en el carbón.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Absalon, D., & Slesak, B. (2010). The effects of changes in cadmium and lead air pollution on cancer incidence in children. *Science of the Total Environment*, 408(20), 4420–4428.
- Agencia de Protección del Medioambiente [EPA]. (2016). *Lead Regulations*. Recuperado de <https://www3.epa.gov>
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades [ASTDR]. (2007). *¿Cuáles son las normas de niveles de plomo en Estados Unidos?* Recuperado de <http://www.atsdr.cdc.gov>
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades [ASTDR]. (2009). La toxicidad del arsénico *¿Cuáles son las rutas de exposición del arsénico?* ATSDR en Español. Recuperado de <http://www.atsdr.cdc.gov>
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades [ASTDR]. (2016). *Resumen de Salud Pública: Plomo (Lead) | PHS | ATSDR*. Recuperado de <http://www.atsdr.cdc.gov>
- Aitemin. (1992). *Investigación Técnica Carbón, Análisis automático de macérales y reflectividad* (1998th ed.). Madrid: 1 E-28003.
- ASTM D2799-13,(2013) Standard Test Method for Microscopical Determination of the Maceral Composition of Coal, ASTM International, West Conshohocken, PA, Recuperado de www.astm.org
- Aya, O. (2000). Espectroscopia de emisión (ICP-AES) en carbones de Colombia. Análisis de trazas. *Memorias V Congreso Nacional de Ciencia Y Tecnología Del Carbón. Colombia*, 335–339.
- Báez, I. (2003). *Manual de carbones y coquización*.
- Barrera, D. L. A. (2015). Depósitos Bioquímicos. Recuperado de <http://slideplayer.es>
- Bautista W. A., Díaz M., Mejía J. A., Martínez L., Martínez S. A. (2015). Características y composición de las cenizas volantes de una planta termoeléctrica de la región utilizada como aditivo en la fabricación del cemento.
- Bunt, J. R., & Waanders, F. B. (2008). Trace element behaviour in the Sasol-Lurgi MK IV FBDB gasifier. Parte 1 - The volatile elements: Hg, As, Se, Cd and Pb. *Fuel*, 87(12), 2374–2387.
- Cambel, B., & Jarkovsky, J. (1967). *Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der*

- tschechoslowakei*. Vydavateľ'sko Slovenskej Akadémie Vied.
- Candil, N. A. N., Moreno, J. R., Castañeda, J. F. F., Villazón, R. A., & Galvis, J. J. M. (2012). *La Cadena del Carbón*. Recuperado de <http://www.upme.gov.co>
- Chen, J., Liu, G., Jiang, M., Chou, C. L., Li, H., Wu, B., Jiang, D. (2011). Geochemistry of environmentally sensitive trace elements in Permian coals from the Huainan coalfield, Anhui, China. *International Journal of Coal Geology*, 88(1), 41–54.
- Chen, W., Yang, R.-D., Zhang, Q., Cui, Y.-C., & Gao, U.-B. (2013). Distribution characteristics occurrence modes and controlling factors of trace elements in Late Permian coal from Bijie City Guizhou Province. *Journal of China Coal Society*, 38(1), 103–113.
- Chen, Y., Liu, G., Gong, Y., Yang, J., Qi, C., & Gao, L. (2007). Release and enrichment of 44 elements during coal pyrolysis of Yima coal, China. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(2), 283–288.
- Dai, S., Han, D., & Chou, C.-L. (2006). Petrography and geochemistry of the Middle Devonian coal from Luquan, Yunnan Province, China. *Fuel*, 85(4), 456–464.
- Dai, S., Ren, D., Chou, C. L., Finkelman, R. B., Seredin, V. V., & Zhou, Y. (2012). Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*, 94, 3–21.
- Dai, S., Ren, D., Chou, C.-L., Li, S., & Jiang, Y. (2006). Mineralogy and geochemistry of the No. 6 Coal (Pennsylvanian) in the Junger Coalfield, Ordos Basin, China. *International Journal of Coal Geology*, 66(4), 253–270.
- Davidson, R. M., & Clarke, L. B. (1996). Trace elements in coal EA Coal Research. *IECPE/21, London. Jour.*
- De la Luz Gonzalez, G. (2000). Calidad del aire en las principales ciudades de México. *Instituto Nacional de Ecología*, 1–13.
- Duan, L., Sun, H., Jiang, Y., Anthony, E., & Zhao, C. (2016). Partitioning of trace elements, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn and Pb, in a 2.5 MW th pilot-scale circulating fluidised bed combustor burning an anthracite and a bituminous coal, 146, 1–8.
- ECOCARBON. (1998). *Plan de desarrollo del subsector carbón: 1999 - 2010*. (Colombia, ECOCARBON, E. C. de C. Ltda., & M. de M. y Energía, Eds.). Santafé de Bogotá, D.C.: ECOCARBON,.

- Efrain N. (2003). Capitulo 3 Fuentes de energía no renovables (I). ANEXO DE TABLAS Y DIAGRAMAS, (I).
- Fang, T., Liu, G., Zhou, C., Sun, R., Chen, J., & Wu, D. (2013). Lead in Chinese coals: Distribution, modes of occurrence, and environmental effects. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(3), 563–581.
- Ferrer, J. I.U.T.A. (31 de julio de 2010) *La Metodología y Plantamiento del Problema*. Recuperado de <http://metodologia02.blogspot.com.co>
- Finkelman, R. B. (1994). Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. *Fuel Processing Technology*, 39(1–3), 21–34.
- Finkelman, R. B. (1995). Environmental Aspects of Trace Elements in Coal, (June), 312.
- Finkelman, R. B., Stanton, R. W., Cecil, C. B., & Minkin, J. A. (1979). Modes of occurrence of selected trace elements in several Appalachian coals. *Am Chem Soc Div Fuel Chem Prep*, 24(1), 236–241.
- González, A., Garbán, G., Martínez, M., & Álvarez, M. A. (2011). concentración de Ge , As y Hg en carbones del noroeste de Venezuela concentration of ge , as and hg in coals from the northwest of, 2(4), 25–33.
- Hackley, P. C., Warwick, P. D., & González, E. (2005). Petrology, mineralogy and geochemistry of mined coals, western Venezuela. *International Journal of Coal Geology*, 63(1–2 SPEC. ISS.), 68–97.
- Hendryx, M., & Luo, J. (2012). Cancer hospitalizations in rural–urban areas in relation to carcinogenic discharges from Toxics Release Inventory facilities. *International Journal of Environmental Health Research*, 23(2), 155–169. JOUR.
- Hower, J. C., Robertson, J. D., Wong, A. S., Eble, C. F., & Ruppert, L. F. (1997). Arsenic and lead concentrations in the Pond Creek and Fire Clay coal beds, eastern Kentucky coal field. *Applied Geochemistry*, 12(3), 281–289.
- ICCP. (1971). *International Hand book of Coal Petrology. Supplement to 2nd Edition, International Committee of Coal Petrology, cent., Natl., Sci. Paris*.
- ICCP System 1994. (1998). The new vitrinite classification (ICCP System 1994), 77(5), 349–358.
- ICCP System 1994. (2001). New inertinite classification (ICCP System 1994),

- 80(4), 459–471.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP). (1998). The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel*, 77(5), 349–358.
- Kang, Y., Liu, G., Chou, C.-L., Wong, M. H., Zheng, L., & Rui, D. (2011). Arsenic in Chinese coals: Distribution, modes of occurrence, and environmental effects. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(3), 563–581.
- Ketris, M. P., & Yudovich, Y. E. (2009a). Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78(2), 135–148.
- Li, P., Persons, D., Iii, P., Registry, E. S., Iv, P., Of, C., & Use, P. (2011). Ontario regulation 419 /05, 47/110. Recuperado de <https://www.ontario.ca>
- Ministerio del medio ambiente, R. A. (2001). Resolucion No., (54), 0–5. Recuperado de <http://intranet.ideam.gov.co>
- Ministerio de ambiente vivienda y desarrollo territorial. (2006). Resolución número (601) 04 de abril de 2006 Por la cual se establece la Norma de Calidad del Aire o Nivel de Inmisión, para todo el territorio nacional en condiciones de referencia.
- Ministerio de energía y minas del Perú. (2007). Guía para la evaluación de impactos en la calidad del aire por actividades minero metalúrgicas, 4/128. Recuperado de <http://www.minem.gob.pe>
- Morales, W., & Carmona, I. (2007). Estudio de algunos elementos traza en carbones de la Cuenca César - Ranchería, Colombia. *Boletín de Ciencias de La Tierra*, (20), 75–88. Recuperado de <http://biblat.unam.mx>
- Nieto, O. (Octubre, 2010) Guía para elaborar el Marco Metodológico de un Proyecto de Investigación. Recuperado de <https://es.scribd.com>
- Oliviero Verbel, J. (2010). Efectos de la minería en Colombia sobre la salud humana. Universidad de Cartagena, 5–13.
- Ortiz, B. H., Blanco, F., Padilla, D., Cabanzo, R., Mejía-Ospino, E., & Aya-Ramírez, O. (2006). análisis de carbones por espectroscopia de plasma inducido por laser (libs) y plasma generado por acoplamiento inductivo (la-icp-aes). *Revista Colombiana de Física*, 38(4), 1359–1362.
- Ortiz, H., & Blanco, F. A. (2005). *Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) y LA-ICP-AES (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)*.

Univesrsidad Industrial de Santander - UIS.

- OMS, O. M. D. L. S. (2004). Guías para la calidad del aire, 54/239. <http://doi.org/OPS/CEPIS/PUB/04.110>.
- Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea. (2005). Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. *Diario Oficial de La Unión Europea*, 23(26 de enero de 2005), 3–16. Recuperado de <http://eur-lex.europa.eu>
- Parlamento Europeo. (2008). Directiva 2008/50/ce del parlamento europeo y del consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa EL. *Diario Oficial de La Unión Europea*, (L 152), 1–44..
- Peña, M. (2000). Estudio de Cadmio y plomo en carbones empleados en termoeléctrica Memorias V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología del Carbón. Colombia. In *Estudio de Cadmio y plomo en carbones empleados en termoeléctrica Memorias V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología del Carbón. Colombia* (pp. 99–102).
- Ratafia-Brown, J. a, Manfredo, L. M., Hoffmann, J. W., & Ramezan, M. (2002). An environmental assessment of igcc power systems. *Nineteenth Annual Pittsburgh Coal Conference*, 27. Recuperado de www.netl.doe.gov
- Rincón, J. (2002). El carbon y su problematica ambiental.
- Rodríguez Contreras, M. L. U. A. de M. (2011). Study of trace metals behaviour during coal and biomass cofi ring in fl uidized bed combustion, 40-. Retrieved from file:///D:/Mis documentos/Downloads/45094_contreras_rodriguez_mluisa (2).pdf
- Saha D., Chakravarty S., Shome D., Basariya M. R., Kumari A., Kumar A., Chatterjee D., Adhikari J., and Chatterjee D. (2016). "Distribution and affinity of trace elements in Samaleswari coal , Eastern India," vol. 181, pp. 376–388.
- SGC, S. G. C. (2012). Servicio Geológico INGEOMINAS Funciones de INGEOMINAS Geología Básica Recursos del Subsuelo Amenazas Información Asuntos Nucleares, 6/25. Recuperado de <http://www.fenalcarbon.org.co>
- Scott, A. C. (2002). Coal petrology and the origin of coal macerals: A way ahead? *International Journal of Coal Geology*, 50(1–4), 119–134.

- Sia, S. G., & Abdullah, W. H. (2011). Concentration and association of minor and trace elements in Mukah coal from Sarawak, Malaysia, with emphasis on the potentially hazardous trace elements. *International Journal of Coal Geology*.
- Silbergeld, E. K., Waalkes, M., & Rice, J. M. (2000). Lead as a carcinogen: Experimental evidence and mechanisms of action. *American Journal of Industrial Medicine*, 38(3), 316–323.
- Singh, A. ., Singh, P. K., Singh, M. P., & Kumar, A. (2015). Environmentally Sensitive Major and Trace Elements in Indonesian Coal and Their Geochemical Significance.
- Stach, E. (1982). Stach's textbook of coal petrology.
- Strugała-Wilczek, A., & Stańczyk, K. (2015). Comparison of metal elution from cavern residue after underground coal gasification and from ash obtained during coal combustion. *Fuel*, 158, 733–743.
- Suárez Ruiz, I., & Ward, C. R. (2008). Basic Factors Controlling Coal Quality and Technological Behavior of Coal. *Applied Coal Petrology -The Role of Petrology in Coal Utiliztion*, (1), 19–59.
- Suárez-Ruiz, I., & Crelling, J. C. (2008). Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilization - Google Books. Recuperado de <https://books.google.com.co>
- Suárez-Ruiz, I., & Ward, C. R. (2008). Basic Factors Controlling Coal Quality and Technological Behavior of Coal. *Applied Coal Petrology -The Role of Petrology in Coal Utiliztion*, (1), 19–59.
- Sutcu, E. C., & Karayigit, A. I. (2015). Mineral matter, major and trace element content of the Afşin–Elbistan coals, Kahramanmaraş, Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 144–145, 111–129.
- Sýkorova, I., Pickel, W., Christanis, K., Wolf, M., Taylor, G. H., & Flores, D. (2005). Classification of huminite — ICCP System 1994, 62, 85–106.
- Taylor, G.; Techmüller, M.; Davis, A.; Diessel, C.; Littke, R. Y Robert, P. Organic Petrology: The Origin of Organic Matter in Sedimentary Rocks, the Nature of Organic Matter – Macerals and Associated Minerals, Lithotypes and Microlithotypes. Berlin - Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, 1998. 704 pp.
- Tian, H., Cheng, K., Wang, Y., Zhao, D., Lu, L., Jia, W., & Hao, J. (2012). Temporal and spatial variation characteristics of atmospheric emissions of Cd,

Cr, and Pb from coal in China. *Atmospheric Environment*, 50, 157–163.

Unidad de Planeación Minero Energética UPME. (1998) *Guía ambiental para minería de carbón a cielo abierto, Zonas carboníferas de Colombia*
Recuperado de <http://www.upme.gov.co>

Universidad de Granada - Instituto Nacional del Carbón (CSIC) (2015-2016).
Petrografía del Carbón. Recuperado de <https://petrografiacarbon.es>

UPME. (2005). El Carbón Colombiano. Fuente de Energía para el mundo. *Unidad de Planeación Minero Energética*, 53.

US EPA, OAR, O. of A. Q. P. and S. (2006). Calidad del aire fronterizo.
Recuperado de <https://www3.epa.gov>

Vejahati, F., Xu, Z., & Gupta, R. (2010). Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – A review. *Fuel*, 89(4), 904–911.

Verbel, J. O. (2010). Efectos de la minería en Colombia sobre la salud humana. *Universidad de Cartagena*, 5–13. Recuperado de <http://www1.upme.gov.co>

Xu, Q., Han, D. X., Jin, K. L., Ren, D. Y., & Zheng, Y. S. (1990). Correlation of coal constituents and coalification degree versus contents 49 kinds of elements in coal of China. *Journal of China University of Ming & Technology*, 19, 48–57.

Xu, M., Yan, R., Zheng, C., Qiao, Y., Han, J., & Sheng, C. (2003). Status of trace element emission in a coal combustion process: A review. *Fuel Processing Technology*, 85(2–3), 215–237.

Yao, D., & Zhi, X. (2010). The transformation and concentration of environmental hazardous trace elements during coal combustion. *Journal of Coal Science and Engineering (China)*, 16(1), 74–77.

Yudovich, Y. E., & Ketris, M. P. (2006). Arsenic in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*.

Wang, X., Sato, T., Xing, B., & Tao, S. (2005). Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. *Science of the Total Environment*, 350(1–3), 28–37.

Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232.

Wikipedia. (2009). Mapa de Colombia (orografía) - Depresión momposina - Wikipedia, la enciclopedia libre. Recuperado de <https://es.wikipedia.org>

ANEXOS

Anexo A. Código de rotulación para las diferentes muestras.

<i>CUNDINAMARCA</i>			<i>BOYACÁ</i>		
No	Procedencia	Muestra	No.	Procedencia	Muestra
1	Cucunubá	PUC069-015	7	La Uvita	PUC069-001
2	Guachetá	PUC069-010	8	La Uvita	PUC069-002
3	Guachetá	PUC069-011	9	La Uvita	PUC069-003
4	Guachetá	PUC069-012	10	Paipa	PUC069-001-P
5	Tausa	PUC069-013	11	Paipa	PUC069-002-P
6	Tausa	PUC069-014	12	Paipa	PUC069-003-P
			13	Paipa	PUC069-004-P
			14	Paipa	PUC069-005-P
			15	Paipa	PUC069-006-P
			16	Paipa	PUC069-007-P
			17	Paipa	PUC069-008-P
			18	Paipa	PUC069-009-P
			19	Paipa	PUC069-010-P
			20	Samacá	PUC069-008
			21	Samacá	PUC069-009
			22	Socha	PUC069-004
			23	Socha	PUC069-005
			24	Socha	PUC069-006
			25	Socha	PUC069-007
			26	Sogamoso	PUC069-018

Fuente: personal de muestreo.